

bindung über definitive Ergebnisse berichten zu können. Es stand mir bloss eine sehr kleine Quantität des Körpers zur Verfügung, und die damit ausgeführte Analyse ergab Werthe, die annähernd auf eine Formel: $C_{10}H_{11}O_3Br$ hindeuten; sobald es mir gelingt, grössere Mengen dieses Körpers sowohl als auch des bromirten Produkts aus Monoäthylenäther zu erhalten, werde ich meine Versuche in dieser Richtung fortsetzen.

Oxydation des Monoäthylenäthers.

Die Pyrogallussäuremonoäthylenäther lässt sich leicht mittelst Eisenperchlorid oder Kaliumbichromat oxydiren, jedoch war es mir bis jetzt unmöglich, die gebildeten Produkte krystallisirt zu erhalten, und der Zweifel an der einheitlichen Zusammensetzung der Substanz hielt mich von der Ausführung der Analyse zurück. Ich muss jedoch bemerken, dass das Oxydationsprodukt sich nicht in Schwefelsäure auflöst, sondern von ihr geschwärzt wird, diesem Körper fehlt somit eine Haupteigenschaft der bis jetzt bekannten Cedrirete.

Es sei mir noch gestattet, über einen Versuch zu berichten, der mit dem Vorangehenden in engster Beziehung steht.

Ich erwartete, durch Oxydation des aus der Diphenyldisulfosäure entstehenden Diphenols $C_{12}H_8(OH)_2$, Schmelzpunkt 270^0 , zu dem einfachsten Cedriret $C_{12}H_8O_2$ zu gelangen. Oxydirt man Diphenol mit Kaliumbichromat in Eisessig, so erhält man eine amorphe Substanz, die sich in Schwefelsäure mit prachtvoll kornblumblauer Farbe auflöst, die demnach die charakteristische Eigenschaft der Cedrirete besitzt. Ich hoffe, den Körper in reinem Zustande darstellen zu können, und werde alsdann auch über dieses merkwürdige Oxydationsprodukt weitere Mittheilungen machen.

473. Rudolf Schöffel: Bestimmung des Chroms und des Wolframs im Stahl und den betreffenden Eisenlegirungen.

[Mittheilung aus dem Laborat. der k. k. Bergakademie Leoben.]

(Eingegangen am 15. September.)

I. Bestimmung des Chroms.

Nachdem das Chrom seit einiger Zeit eine gewisse Rolle in der Stahlfabrikation spielt, und ich öfter in die Lage komme, chromhaltige Eisensorten zu untersuchen, und da sich über diesen Gegenstand nur sehr spärliche Mittheilungen vorfinden, so war ich bemüht, eine Methode zu finden, welche eine möglichst rasche und sichere Bestimmung des Chroms im Eisen gestattet.

Alle Methoden, welche darauf basiren, das chromhaltige Eisen in Lösung zu bringen und dann in alkalischer Lösung mit Oxydationsmitteln zu behandeln, um das Chrom in Chromsäure zu überführen, sind von vornherein verwerflich, weil die enorme Menge des Eisenniederschlages stets einen Theil des Chroms vor der Oxydation schützt, wozu noch das mühevollen Auswaschen des voluminösen Niederschlages tritt; endlich ist die Lösung des Chroms in Säuren selten eine vollständige, so dass der ungelöst gebliebene Rückstand noch besonders mit Natriumcarbonat und Salpeter geschmolzen und überhaupt auf Chrom untersucht werden muss, daher die Methode ungenau und umständlich ist.

Ein directes Schmelzen des zerkleinerten Materials mit Natriumcarbonat und Salpeter führt leicht begreiflich ebenfalls nicht zum Ziel, weil die Oxydation hiebei niemals vollständig vor sich geht; es müsste die Schmelzung mehrmals wiederholt werden, und zudem die letzte Schmelze vollständig durch Salzsäure in Lösung gebracht, und auch darin das etwa noch zurückgebliebene Chrom bestimmt werden, um ein genaues Resultat zu erhalten.

Es empfiehlt sich daher am besten die von mir seit längerer Zeit benutzte Methode, zuerst den grössten Theil des Eisens durch Behandlung des zerkleinerten Materials mit Kupferchloridchlornatrium, oder Kupferchloridchlorammonium wegzubringen, den Rückstand dann, welcher sämmtliches Chrom in Verbindung mit geringeren Mengen Eisen in porösem Zustand enthält, mit Salpeter und kohlensaurem Natrium aufzuschliessen, die Schmelze, die unter Umständen von Mangan grün gefärbt ist, mit Wasser so lange zu digeriren, bis der Rückstand pulverig erscheint, wobei stets die etwa gebildete Mangansäure schon zersetzt wird, und dann zu filtriren. Man erhält auf diese Art eine Lösung, in der das Chrom als chromsaures Alkali vorhanden ist. Diese Lösung kann man, wenn sie keine wesentlichen Mengen Kieselerde enthält, wie bei Gussstahlsorten, sehr gut nach vorsichtigem Neutralisiren mit Salpetersäure mit Quecksilberoxydulnitrat fällen und das Chrom auf bekannte Art bestimmen. Da jedoch, namentlich bei Chromroheisensorten, manchmal merkliche Mengen Kieselsäure in der Lösung vorhanden sein können, so muss in diesem Falle die erstere auf gewöhnliche Art zuerst abgeschieden werden. Man neutralisirt hier die Lösung der Schmelze mit Salzsäure und setzt dann eine geringe Menge Alkohol hinzu und verdampft zur Trockniss; im Filtrat von der Kieselsäure fällt man auf bekannte Art das Chrom mit Ammoniak unter Zusatz von etwas Schwefelammonium.

Die Methode ist für Chromstahl durchweg, für Chromroheisen und Chromeisenlegirungen jedoch nur bis zu einer gewissen Grenze des Chromgehaltes gut durchführbar. Enthält nämlich eine Chromeisenlegirung mehr als circa 8 pCt. Chrom, so wird bei der Behandlung

mit dem Kupferdoppelsalz zwar ein Theil des Eisens gelöst, indessen um so weniger, je höher der Chromgehalt ist, der Rückstand bleibt metallisch und die Theilchen desselben haben nicht mehr jene poröse Beschaffenheit, welche sich zur Aufschliessung auf frühere Art eignet.

In solchen allerdings seltenen Fällen bleibt nichts übrig, als das zerkleinerte Material mit Salzsäure längere Zeit in der Wärme zu behandeln. Es ist nicht überflüssig hier das Verhalten chromhaltigen Eisens gegen Säuren zu berühren, indem allgemein die irrige Annahme gemacht wird, dass beim Behandeln solchen Eisens mit Salzsäure das Chrom im Rückstand bleibt. Behandelt man Roheisen oder Stahl von geringem Chromgehalt mit Salzsäure, wenn auch im verdünnten Zustand, so geht nach einiger Zeit mit dem Eisen auch alles Chrom in Lösung, steigt der Chromgehalt, so bleibt dann stets ein Theil des Chroms ungelöst, und zwar unter sonst gleichen Umständen um so weniger, je concentrirter die Säure und je länger die Behandlung. Bei einem Chromgehalt von etwa 30 pCt. geht durch Säure selbst bei längerer Behandlung in der Wärme kein Chrom, aber auch kein Eisen in Lösung, ebenso ist eine solche Legirung weder durch Königswasser noch durch Brom, noch durch Kupferchlorid angreifbar.

Jener bei der Behandlung mit Salzsäure ungelöst gebliebene Rückstand wird auf bekannte Art mit Natriumcarbonat und Salpeter geschmolzen, die Schmelze mit Wasser und Salzsäure gelöst, und diese Lösung mit jener durch Behandlung des Eisens mit Salzsäure erhaltenen vereinigt.

In einer solchen Lösung lässt sich nun das Chrom nach einer von Hrn. E. Donath angegebenen und im hiesigen Laboratorium schon längere Zeit angewandten Methode¹⁾ bestimmen.

Die Lösung wird soweit neutralisirt, dass sie noch deutlich sauer bleibt, mit Natriumacetat versetzt, wobei kein Niederschlag entstehen darf, und dann eine hinreichende Menge von Kaliumpermanganatlösung zugefügt und zum Kochen erhitzt, wobei der grössere Theil des Eisens ausfällt; von dem ersteren muss so viel hinzugefügt werden, dass die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit nach dem Kochen noch deutlich roth erscheint; hierauf fügt man einige Tropfen verdünnten Alkohol hinzu, bis die rothe Färbung verschwunden ist, setzt dann noch Natriumcarbonat hinzu, um die Fällung des Eisens vollständig zu machen, erhitzt nochmals und filtrirt. Im Filtrat hat man das Chrom als chromsaures Alkali.

Anstatt der Kaliumpermanganatlösung habe ich unter gleichen Umständen, nämlich in saurer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat auch das Brom und dann unterchlorigsaures Alkali versucht, um

¹⁾ Eine ähnliche Methode ist in diesen Berichten XII, 847 von W. J. Sell erwähnt.

das Permanganat in jenem Falle zu umgehen, wo es sich um eine gleichzeitige Bestimmung des Mangans oder anderer Körper, wobei im letzteren Falle das Hinzufügen von Mangan die weiteren Operationen complicirt, handelt; das Resultat war in beiden Fällen dasselbe. Wenn nur zu der sauren Flüssigkeit eine hinreichende Menge Natriumacetat hinzugefügt wird, dass nur freie Essigsäure nicht aber Salzsäure vorhanden ist, dann geht die Oxydation sehr rasch und grösstentheils schon in der Kälte vor sich. Man nimmt am besten einen Kolben, verschliesst denselben nach Zusatz des Broms und schützt öfter, nach einigen Stunden oder auch früher kocht man das Brom weg, und fällt endlich das Eisen vollständig mit Natriumcarbonat.

Diese Methode mit Brom geht so glatt und elegant vor sich, ist dabei unter vielen Verhältnissen anwendbar, dass ich sie jetzt der mit Kaliumpermanganat unter allen Umständen vorziehe. Selbstverständlich liesse sich mit gleichem Erfolg auch Chlorgas anwenden, aber weniger bequem. Die angeführten Oxydationsmittel wurden wohl schon früher zu gleichem Zwecke verwendet, allein immer wurden sie der alkalischen Lösung zugefügt, in welcher ein mehr oder weniger bedeutender Niederschlag suspendirt war. Wenn keine durch Alkalihydroxyde fällbaren Metalle vorhanden sind, und daher nach Zusatz der ersteren eine klare Lösung erzielt wird, so wirken dann die angeführten Oxydationsmittel, nämlich Kaliumpermanganat, Chlor, Brom und Natriumhypochlorit in gleicher Weise rasch und energisch auf das Chrom wie früher, wenn aber, wie dies so häufig der Fall ist, fällbare Metalloxyde, namentlich Eisenoxyd vorhanden ist, dann findet sich das Chrom nach Zusatz des Hydroxydes fast ganz im Niederschlag und das Oxydationsmittel wirkt dann nur träge und unvollständig darauf ein, zumal beim Chromeisen, wo eine grosse Menge Eisen neben geringen Mengen Chrom vorhanden ist.

II. Bestimmung des Wolframs.

Zur Bestimmung des Wolframs im Stahl und Wolframeisen benutze ich ebenfalls seit längerer Zeit die bei Chrom angeführte Methode, nämlich Behandlung des zerkleinerten Materials mit Natrium- oder Ammoniumkupferchlorid und schmelzen des Rückstandes mit Natriumcarbonat. Der wässrige Auszug der Schmelze wird wie früher, da hierbei selten merkliche Mengen Kieselsäure ins Spiel kommen, mit Salpetersäure nahe neutralisirt und mit Quecksilberoxyduninitrat gefällt. Sollten grössere Mengen Kieselsäure vorhanden sein, so braucht man nur die gewogene Wolframsäure mit saurem schwefelsauren Kalium zu schmelzen, die Schmelze mit Wasser zu behandeln und das Gewicht der ungelöst gebliebenen Kieselsäure von jenem der Wolframsäure in Abzug zu bringen.

Die Methode ist noch bei einem Gehalt von 12 pCt. Wolfram

sehr gut anwendbar, bei höherem Wolframgehalt, der übrigens wohl selten vorkommen dürfte, tritt, wenn das Material nicht sehr fein zerttheilt ist, derselbe Uebelstand ein wie beim Cbrom. Die Zerkleinerung des Wolframeisens mit höherem Wolframgehalt kann aber, da dasselbe sehr spröde ist, im Stahlmörser mit einiger Geduld sehr weit getrieben werden, so dass man nicht nöthig hat, von der angeführten Methode abzugehen, jedenfalls empfiehlt es sich aber, den mattschwarzen Rückstand nach dem Auswaschen und Trocknen in einem Tiegel unter Luftzutritt zu glühen und dann erst aufzuschliessen.

Auch durch Behandeln mit Säuren lässt sich im Wolframstahl und Eisen das Wolfram bestimmen. Das geeignetste Lösungsmittel ist Königswasser, aber auch hier erfolgt nicht durchwegs eine vollständige Zersetzung ausser bei geringerem Wolframgehalt, wobei ein Theil des Wolframs mit brauner Farbe in Lösung geht, ein Theil als Wolframsäure ungelöst bleibt; lässt man jedoch die Lösung ein bis zwei Tage im verdünnten Zustand ruhig stehen, so scheidet sich alles Wolfram aus und die Flüssigkeit lässt sich dann gut filtriren. Der Rückstand wird dann so behandelt wie bei der früheren Methode. Bei hohem Wolframgehalt von 10 pCt. und darüber wird aber auch mit Königswasser nach mehrstündiger Digestion in der Wärme keine vollständige Zersetzung bewirkt; es bleibt in der Regel ein schwarzer Rückstand, gemengt mit gelber Wolframsäure, zurück. Dieser wie vorhin nach mehrtägigem Stehen erhaltene Rückstand kann zwar ganz gut direct mit Natriumcarbonat aufgeschlossen werden, aber man glüht denselben besser vorher einige Zeit unter Luftzutritt im Tiegel, wobei eine Oxydation des schwarzen Wolframeisens stattfindet, und schliesst ihn dann auf.

Schliesslich erinnere ich nochmals daran, dass bei allen diesen Bestimmungen das zu untersuchende Material entsprechend zerkleinert sein muss, was bei hochhaltigen Chrom- und Wolframeisenlegirungen mit Leichtigkeit in einem guten Stahlmörser bewerkstelligt werden kann; das zerkleinerte Material lässt man ein kleines Sieb mit 0.2 mm Maschenweite passiren, und zerkleinert das auf dem Sieb Zurückbleibende weiter; das 30 pCt. Chrom enthaltende Chromeisen lässt sich sogar sehr leicht in der Achatreibschale zu feinem Pulver verreiben. Nur die harten Stahlsorten sind einigermaassen schwierig zu zerkleinern; man versuche es im Stahlmörser, und wenn sich das Material darin platt schlägt, so bleibt nichts übrig, als den nicht gehärteten oder abgelassenen Stahl mit Hilfe einer Bohrmaschine zu bohren und den Bohrspahn zu benutzen.

Leoben, im August 1879.