fällt mit Ammoniak. Bei kleinen Eisenoxymengen empfiehlt es sich, mit Flusssäure zu behandeln, um beigemengte Kieselsäure zu entfernen.

In einer zweiten Abhandlung berichten die Verf.¹⁾ über ihre Versuche, auf dem gleichen Prinzip eine Trennung von Chrom und Aluminium durchzuführen. Dabei ergab sich, dass sich die Tonerde vom Eisenoxyd durch schwierigere Chlorierung unterscheidet. Aluminiumchlorid bildet mit dem Schwefelchlorür eine Doppelverbindung. Unter Beibehaltung der bei der Eisen-Chrom-Trennung vorgeschlagenen Arbeitsweise ist es, um genaue Ergebnisse zu erzielen, nötig, der Substanz Ammoniumsulfat zuzusetzen. Die Lösung des gebildeten Chloraluminiums in Wasser vollzieht sich unter heftiger Wärmeentwicklung, aber ohne merkbare Abscheidung von Schwefel. Die der Trennung entstammende Tonerde ist stets durch Spuren von Chromoxyd grün gefärbt, ohne dass dadurch das Resultat beeinträchtigt wird.

Bourion und Deshayes haben diese Methode auch für die Analyse des Chromeisensteins angewandt. Die direkte Behandlung mit dem Reaktionsgemisch ergab einen unvollständigen Aufschluss. Eine befriedigende Lösung erfolgte erst, nachdem das Mineral vorher mit Merkurisulfat bei allmählich steigender Temperatur bis auf Rotglut erhitzt wurde. Das so vorbereitete Mineral lässt sich dann durch eine etwa fünfstündige Behandlung mit dem angeführten Schwefelchlorür-Chlor-Gemisch vollständig chlorieren, und man erhält:

1. Die unveränderte Kieselsäure und die Chloride des Kalks und der Magnesia.
2. Die flüchtigen Chloride, von denen das Chromchlorid in Wasser unlöslich ist und durch einen Goochtiiegel filtriert werden kann.
3. Die flüchtigen, in Wasser leicht löslichen Chloride des Aluminiums und Eisens.

Obwohl die Methode eine rasche Bestimmung und Trennung des Chroms gestattet, so ermuntert eine beigelegte Beleganalyse nicht zur Aufnahme dieses Verfahrens. Ein angeführter Befund von 38,66% Chromoxyd gegen einen solchen von 37,88% — erhalten mittels Natrium-superoxydaufschlusses — spricht dafür, dass der Chromgehalt infolge Einschluss anderer Chloride erhöht ist. Brzeziner.

Über die Kohlenstoffbestimmung im Stahl nach Eggertz hat J. H. Whiteley²⁾ Untersuchungen ausgeführt, durch welche die kürzlich veröffentlichten Arbeiten von Le Chatelier und Bogitch³⁾ eine Ergänzung erfahren. Whiteley befasste sich zunächst mit der Bestimmung des Kohlenstoffgehalts der bei dem Eggertzschen Verfahren sich entwickelnden Gase und beschreibt, in welcher Weise er sich hierbei des zur Bestimmung kleiner Kohlensäuremengen besonders geeigneten Absorptionsverfahrens mit ammoniakalischer Baryumchloridlösung bediente.

¹⁾ Compt. rend. **157**, 287 (1913). — ²⁾ Iron and Steel Institute; durch Stahl und Eisen **38**, 619 (1918). — ³⁾ Vergl. diese Ztschrft. **58**, 206 (1919)

Es zeigte sich, dass Kohlensäure während mehrstündigen Erhitzens in nach und nach abnehmender Menge entwickelt wird, die genau im Verhältnis zum Kohlenstoffgehalt der Stähle steht, aber mit Ausnahme der austenitischen Proben von der Wärmebehandlung nicht beeinflusst wird. Der zugleich langsam auftretende Cyanwasserstoff ist in seiner Menge stark schwankend, aber unabhängig von der Wärmebehandlung und dem Mangan- oder Stickstoffgehalt des Stahls. Kohlenwasserstoff und womöglich Kohlenoxyd tritt nur in sehr geringer Menge beim Erhitzen der Versuchslösung auf. Ein Stahl mit 1% gebundenem Kohlenstoff gibt beim Kochen während der ersten 10 Minuten 22% des Kohlenstoffgehalts als Kohlensäure ab, 5 bis 10% als Cyanwasserstoff und 2 bis 3% als Kohlenwasserstoff.

Whiteley erörtert weiter die in der Lösung stattfindenden Reaktionen. Es liessen sich die kolloidale Natur des Farbstoffs und die Gegenwart von zwei färbenden Bestandteilen oder Gruppen von Bestandteilen durch Dialyse der Lösung und des Niederschlags feststellen. Von den beiden Stoffen, A und B genannt, entsteht der letztere aus dem ersteren durch Einwirkung der Salpetersäure. Beide reagieren auf Eisen in der Lösung, wodurch ein Farbenwechsel und bei Stoff B eine starke Zunahme der Färbung hervorgerufen wird. Die Schnelligkeit des Verschwindens der Farbstoffe A und B beim Erhitzen der Lösungen wurde festgelegt und nachgewiesen, dass der grüne Körper B langsam in einen farblosen oder nur schwach gefärbten Bestandteil übergeht. Farblose Stoffe sind in den Proben der abgeschreckten und normalen Stähle vorhanden und enthalten die ersteren die grössere Menge derartiger Stoffe. Wahrscheinlich sind die in Lösungen von normalen und abgeschreckten Stählen vorhandenen grünen Farbstoffe dieselben.

Schwankungen in den Farbenwerten verschiedener Stähle im Vergleich mit dem wirklichen Kohlenstoffgehalt können durch Verzögerung der Lösung des Niederschlags oder durch vorzeitige Bildung eines Überschusses von farblosen Stoffen entstehen. Beide Wirkungen können sich decken. In betreff der Beziehungen zwischen Gefüge des Karbids im Stahl und den Ergebnissen des Eggertzschen Verfahrens wurde beobachtet, dass die Teilchen des braunen Niederschlags in der Form den im Stahl vorhandenen Karbidteilchen gleichen, bei abnehmender Grösse des Karbids ist der Niederschlag mehr gelatineartig und zeigt grünere Farbtonungen. Eine grüne Färbung in der Lösung gewöhnlicher Stähle ist kein unbedingtes Anzeichen für das Vorhandensein von Härtungskohle. Wird der Stahl unter verschiedenen elektrochemischen Einwirkungen gelöst, so ergeben sich verschiedene Farbenwerte, indem bei zunehmenden Spannungen die Farbe zuweilen abnimmt, während kalt bearbeitete Proben allgemein zu höheren Ergebnissen führen.

Der Verf. empfiehlt eine Abänderung des Eggertzschen Verfahrens unter Verwendung von Schwefelsäure als Lösungsmittel. Schwankungen in der Farbentönung werden hierdurch grösstenteils

ausgeschaltet. Die von abgeschreckten Stählen erhaltenen Ergebnisse nach Eggertz sind mit den Brinellschen Härtezahlen dieser Proben verglichen worden, ohne dass eine einfache Beziehung dieser beiden Werte gefunden wurde; ebensowenig ist dies bei abgeschreckten und verschiedenen hoch angelassenen Stählen der Fall.

Dass Wärmebehandlung und Zusammensetzung des Stahls den Farbenwert der Versuchslösungen in hohem Maße beeinflussen, ist bekannt; auf den Einfluss der elektrochemischen Wirkung beim Lösen ist bereits oben hingewiesen worden. Da Bohrspäne gewöhnlich höhere Ergebnisse zeitigen als geschnittene Stücke, ist es sehr wahrscheinlich, dass Kaltbearbeitung die Ergebnisse infolge Veränderung der elektrochemischen Wirkung beeinflusst. Was die Form betrifft, in der der Kohlenstoff in abgeschreckten Stählen vorkommt, so deuten die in der Arbeit gemachten Hinweise stark darauf hin, dass er stets als Zementit vorhanden ist. Weber.

Die Bestimmung des Phosphors in Vanadinstählen, Ferrovanadin, vanadinfreien Stählen und Roheisen wird von Chas. Morris Johnson¹⁾ nach einem etwas abgeänderten Verfahren vorgenommen. In den Lösungen vanadinhaltiger Stähle wird das Vanadin gewöhnlich vor der Fällung des Phosphors durch Ferrosulfat reduziert, Cain und Tucker²⁾ nehmen die Reduktion mit Ferrosulfat unter Zusatz von schwefliger Säure vor. Nach der von Johnson vorgeschlagenen Methode wird der Phosphor dagegen bei Gegenwart von hochoxydiertem Vanadin gefällt. Man löst von dem bis zu 2,6 % V enthaltenden Stahl 1,63 g in einem Becherglase in 45 ccm HNO₃ D. 1,13, fügt nach Entfernung der braunen Dämpfe 3 ccm KMnO₄-Lösung (50 g auf 1 l) hinzu, kocht 3 Minuten und versetzt dann mit einer gerade hinreichenden Menge, etwa 3 ccm, FeSO₄-Lösung (55 g Stahl von niederem P- und S-Gehalt in 720 ccm H₂SO₄ 1:3 gelöst und nach dem Filtrieren auf 1 l gebracht), um die abgeschiedenen Manganoxyde zu lösen. Hierauf gibt man 40–50 ccm HNO₃ D. 1,42 hinzu, erhitzt zum Kochen, spült Uhrglas und Wandungen des Becherglases mit möglichst wenig Wasser ab und versetzt mit 50 ccm einer schwach ammoniakalischen Ammoniummolybdatlösung, deren Herstellung weiter unten beschrieben ist. Man rührt 1–2 Minuten kräftig, lässt über Nacht stehen und dekantiert durch ein Papierfilter, in dessen Spitze man etwas Papierbrei gebracht hat. Die Hauptmenge des Niederschlags lässt man hierbei in dem Becherglase zurück. Nachdem man das Eisen durch etwa 15 maliges Waschen mit verdünnter Salpetersäure (102,4 ccm HNO₃ D. 1,42 auf 8 l) entfernt hat, bringt man den Niederschlag vollständig auf das Filter und verdrängt die Salpetersäure durch 25 maliges Waschen mit KNO₃-Lösung (8 g KNO₃ auf 8 l), bis die Aussenseite des Filters keinen sauren Geschmack mehr zeigt. Die Waschflüssigkeiten werden zweckmäßig gesondert aufgefangen. Die Bestimmung

¹⁾ Journ. Ind. Eng. Chem. 11, Nr. 2; Chem. News 118, 113 (1919). —
²⁾ Vergl. diese Ztschrft. 56, 401 (1917).