

unnötig. Nach dem Verfahren lassen sich noch Haloidmengen bis zu 0,5 mg mit einer Genauigkeit von 1:1000 bestimmen.

Bei der Analyse des Ferrochroms löst H. Schilling¹⁾ das Material in Schwefelsäure und oxydiert mit Ammoniumpersulfat. Man übergiesst 0,5 g des aufs feinste zerriebenen Ferrochroms in einem kleinen Becherglase mit 10 ccm Schwefelsäure D. 1,84, bedeckt mit einem Uhrglase und spritzt langsam etwa 10 ccm Wasser hinzu, bis eine heftige Gasentwicklung eintritt. Nach fast beendeter Lösung versetzt man zur Entfernung der Kieselsäure mit zwei Tropfen Flusssäure und erwärmt nötigenfalls mit kleiner Flamme, bis sich das Ferrochrom vollständig gelöst hat. Hierauf bestimmt man das Chrom nach den Angaben von Knorre's²⁾.

Zur Bestimmung des Siliziums löst man das Ferrochrom in Schwefelsäure, verdampft bis zur gerade beginnenden Entwicklung von Schwefelsäuredämpfen, verdünnt mit Wasser und filtriert die Kieselsäure ab. Da diese noch chromhaltig ist, muss sie nach dem Wägen durch Abrauchen mit Flusssäure verflüchtigt werden.

Einen Beitrag zur quantitativen Bestimmung des Nickels mit Dimethylglyoxim liefert K. Wagenmann³⁾. Das in schwefelsaure oder salzsaure Lösung übergeführte Nickeldimethylglyoxim wird beim Kochen unter Bildung von Nickelsalz, Hydroxylamin und Diketon in 10 Minuten zersetzt; bei Zusatz von Salzsäure und Wasserstoffsuperoxyd erfolgt die Zersetzung bereits in 3—5 Minuten, wobei das Diketon in Essigsäure übergeht. Nach dieser Behandlung lässt sich das Nickel in ammoniakalischer Lösung durch Schnellelektrolyse bestimmen, wodurch die Zeitdauer der Nickelbestimmung erheblich abgekürzt wird. Der Verfasser bemerkt noch, dass das zur Fällung des Nickels benutzte Dimethylglyoxim in heissem Wasser statt in Alkohol gelöst werden kann. Bei Gegenwart von Mangan wird häufig ein etwas manganhaltiger Nickelniederschlag erhalten, doch wird die Genauigkeit der elektrolytischen Nickelbestimmung hierdurch nicht beeinträchtigt.

Die Anwendung der Jodidmethode zur Bestimmung des Kupfers bei Gegenwart von Zinn wird von R. W. Coltman⁴⁾ empfohlen. Von der zu untersuchenden Legierung wird eine Probe, welche nicht über 0,25 g Kupfer enthält, in einem 500 ccm fassenden Jenenser Erlenmeyer-Kolben mit 15 ccm Salpetersäure (2:1) gekocht. Nach beendeter Zersetzung gibt man verdünnte Schwefelsäure, entsprechend 3 ccm konzentrierter Säure, hinzu und verdampft über freier Flamme. Sobald die Salpetersäure vertrieben ist und die Schwefelsäure zu rauchen beginnt, scheidet sich das Stanni- und Kuprisulfat plötzlich aus. Man entfernt den Kolben dann sofort von der Flamme, bringt die kristallinische Masse nach dem Erkalten mit etwa 25 ccm Wasser in Lösung und ver-

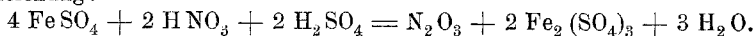
¹⁾ Chem. Ztg. **39**, 466 (1915). — ²⁾ Vergl. diese Ztschrft. **48**, 307 (1909). — ³⁾ Ferrum, Neue Folge der „Metallurgie“ **12**, 126; durch Chem. Zentrbl. **86**, II, 632 (1915). — ⁴⁾ Journ. Ind. Eng. Chem. **7**, 764 (1915).

dampft wieder bis zum gerade beginnenden Abrauchen, um die letzten Spuren der niederen Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs zu verjagen. Nach dem Erkalten nimmt man mit 50 *ccm* kaltem Wasser auf und gibt, wenn alles in Lösung gegangen ist, noch 25 *ccm* Wasser hinzu. Hierauf versetzt man mit 10 *ccm* einer 40%igen Jodkaliumlösung und titriert sofort mit einer $\frac{1}{10}$ Thiosulfatlösung. Enthält die Legierung geringe Mengen von Blei, so zeigt die Flüssigkeit bei der Endreaktion statt einer milchig weissen, eine gelbliche Färbung; das Ergebnis der Titration wird jedoch durch mässige Bleimengen nicht beeinflusst.

Zu beachten ist, dass ein zweimaliges Abrauchen der Lösung unbedingt nötig ist. Die Menge des Zinns soll nicht mehr als 0,1 *g* betragen, da sonst infolge Hydrolyse eine Abscheidung von Stannihydroxyd stattfindet. Metalle, deren Salze aus Kaliumjodid Jod in Freiheit setzen, wie Antimon und Eisen, dürfen natürlich nicht zugegen sein.

Zur Bestimmung von Chrom und Vanadin im Stahl benutzen C. H. Rich und G. C. Whittam¹⁾ eine Kombination der Methode von Walters²⁾ zur Bestimmung des Chroms und der Vanadinbestimmungsmethode von J. Kent Smith. 1 bis 2 *g* des Chromvanadinstahls werden in 40 bis 60 *ccm* verdünnter Schwefelsäure (1:5) gelöst, die Lösung wird mit 4 bis 6 *ccm* Salpetersäure 1,20 D. oxydiert, nach dem Verdünnen auf 170 bis 180 *ccm* mit 20 *ccm* Silbernitratlösung (1,33 *g* im Liter) versetzt und unter allmählichem Zufügen von Ammoniumpersulfat erhitzt, bis das Chrom vollständig oxydiert ist. Nach erfolgter Oxydation tritt entweder eine Abscheidung von Mangansuperoxyd oder bei grösserem Chromgehalt die Permanganatfärbung auf. Zur Zersetzung des überschüssigen Persulfats wird dann noch einige Minuten erhitzt und das Erhitzen nach Zusatz von einigen Kubikzentimetern Salzsäure bis zum völligen Vertreiben des Chlors fortgesetzt. Zu einem abgemessenen Volumen der auf 400 *ccm* gebrachten Lösung wird nun Ferrosulfatlösung zugesetzt und mit $\frac{1}{10}$ KMnO_4 zurücktitriert, wobei sich das Chrom ergibt³⁾. Nachdem man die geringe Permanganatfärbung durch Ferrosulfatlösung weggenommen hat, gibt man wieder eine gemessene Menge Ferrosulfatlösung hinzu und titriert mit Kaliumbichromatlösung zurück, wobei die Endreaktion durch Tüpfeln mit Ferricyanid festgestellt wird. Die letztere Titration ergibt das Vanadin.

Die Titration der Nitrate mit Ferrosulfat bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure haben F. C. Bowman und W. W. Scott⁴⁾ vorgeschlagen. Die Zersetzung der Nitrate erfolgt hierbei nach der Gleichung:



1) Metallurg. Chem. Eng. **13**, 238 (1915); durch Ztschrft. f. angew. Chem. **28**, II, 529 (1915). — 2) Vergl. diese Ztschrft. **48**, 304 (1909). — 3) Ein ganz ähnliches Verfahren hat auch H. Tusker als Schnellmethode für Chrombestimmungen in Eisen und Stahl vorgeschlagen (Chem. Ztg. **39**, 122 (1915). — 4) Journ. Ind. Eng. Chem. **7**, 766 (1915).