

Das oben nach der Abscheidung von Eisen-, Nickel- und Zinksulfid erhaltene salmiakhaltige Hauptfiltrat ist einzudampfen, der Salmiak durch Abdampfen mit Salpetersäure zu zerstören und der sehr kleine nicht flüchtige Rückstand auf die erdigen und alkalischen Bestandteile des Zinns zu untersuchen. Dieselben kommen selten vor und können zum Teil aus den angewandten Gefäßen und Reagenzien herrühren.

In dem auf elektrolytischem Wege aus Chlorür gewonnenen Zinn »Kahlbaum« wurden an bestimmaren Verunreinigungen (Cu, Pb, Fe, S) noch nicht 0,01% gefunden; auch hier ist der Sauerstoff nicht berücksichtigt worden.

Das nach der Methode von Fresenius untersuchte Blei »Kahlbaum« ergab 0,002% Verunreinigungen (Cu, Fe).

Mylius schlägt die folgende Klassifikation der handelsreinen Metalle nach ihren verschiedenen Reinheitsgraden vor:

Maximale Verunreinigung %	Max. Verunreinigung Reinigungsprodukt	Reinigungs- stufe
10	1:10 <sup>1</sup>	1
1	1:10 <sup>2</sup>	2
0,1	1:10 <sup>3</sup>	3
0,01	1:10 <sup>4</sup>	4
0,001	1:10 <sup>5</sup>	5
0,0001	1:10 <sup>6</sup>	6

Als technische Produkte der vierten Reinigungsstufe, mit einer Verunreinigung bis zu einem hundertstel Prozent, sind gegenwärtig die Metalle Gold, Silber, Platin, Quecksilber, Kupfer, Zinn, Blei, Kadmium und Zink im Handel erhältlich.

**Zur Bestimmung des Mangans in Eisen und Stahl** wird in letzter Zeit vielfach die rasch ausführbare Persulfatmethode benutzt. Diese von J. V. R. Stehman<sup>1)</sup> angegebene Methode ist namentlich durch die folgende Abänderung von H. Procter Smith<sup>2)</sup> in Aufnahme gekommen. Man wägt in ein Reagensglas 0,2 g der zu untersuchenden Probe und in ein zweites das gleiche Gewicht eines Stahls ein, dessen Mangangehalt gewichtsanalytisch genau bestimmt worden ist. Die Proben werden in 10 ccm Salpetersäure von 1,20 spezifischem

<sup>1)</sup> Diese Zeitschrift **43**, 653 (1904).

<sup>2)</sup> Chem. News **90**, 237.

Gewicht unter Erhitzen über einer kleinen Flamme gelöst und nach dem Wegkochen der roten Dämpfe mit 10 *ccm* einer etwa  $\frac{1}{100}$ -Normalsilberlösung und etwa 1 *g* festem Ammoniumpersulfat versetzt. Hierauf erwärmt man gelinde, bis das Salz fast gelöst ist, spritzt etwa an der Gefäßwand noch haftendes Salz herunter und kühlt in kaltem Wasser ab. Dann spült man die vollständig erkaltete, rosarote Lösung in eine Porzellanschale und titriert mit einer Natriumarsenitlösung bis zur blassgrünen Färbung. Die Endreaktion ist sehr scharf und leicht erkennbar. Der Wirkungswert der Arsenitlösung wird jedesmal mittels eines Stahls von bekanntem Mangangehalt bestimmt. Zur Herstellung der Arsenitlösung löst man 5 *g* arsenige Säure und 15 *g* Natriumbikarbonat unter Kochen in 250 *ccm* Wasser, füllt nach dem Erkalten zum Liter auf und verdünnt 40 *ccm* dieser Lösung auf 500 *ccm*; 1 *ccm* der verdünnten Lösung entspricht annähernd 0,1 % Mangan.

H. Rubricius<sup>1)</sup> löst bei Stahlsorten 0,25 *g* in einem Becherglase in 25 *ccm* Salpetersäure von 1,20 spezifischem Gewicht, versetzt die auf 12 bis 15 *ccm* eingekochte Lösung mit 10 *ccm* einer  $\frac{1}{10}$ -Normalsilberlösung und bringt in einen 500 bis 600 *ccm* fassenden Erlenmeyer-Kolben. Nachdem man die Flüssigkeit auf etwa 300 *ccm* verdünnt und zum Kochen erhitzt hat, fügt man 10 *ccm* einer 10-prozentigen Ammoniumpersulfatlösung hinzu, kühlt gut ab und titriert mit einer Lösung, die 3 *g* arsenige Säure und 9 *g* Bikarbonat auf 6 *l* Wasser enthält. Bei Roheisen löst man 1 *g* Feilspäne in 50 bis 60 *ccm* Salpetersäure, bringt die Lösung nach Entfernung der nitrosen Dämpfe auf 500 *ccm* und verfährt mit 50 *ccm* der Lösung wie oben bei den Stahlsorten, mit dem Unterschiede jedoch, dass man 10 *ccm* einer 5-prozentigen Ammoniumpersulfatlösung verwendet.

H. Kunze<sup>2)</sup> löst 0,2 *g* Flusseisen oder Stahl in einem 100 *ccm* fassenden Becherglaskolben in 10 *ccm* Salpetersäure, setzt 10 *ccm*  $\frac{1}{100}$ -Normalsilberlösung und 1 *g* festes Ammoniumpersulfat hinzu und lässt kurze Zeit in mäßiger Wärme stehen. Tritt hierbei Trübung durch Ausscheidung von Superoxyd ein, so ist der Mangangehalt höher als 0,7 bis 0,8 %. Die Probe ist dann zu verwerfen und mit einer Einwage von 0,1 *g* zu wiederholen. Nach dem Erkalten wird auf 40 bis 50 *ccm* verdünnt und mit Natriumarsenitlösung titriert. In gleicher Weise wird ein Normalstahl von bekanntem Mangangehalt behandelt.

1) Stahl und Eisen **25**, 890.

2) Chemiker-Zeitung **29**, 1017.

Die mit Ammoniumpersulfat versetzte Lösung bis zum Verschwinden der Sauerstoffbläschen 5 bis 8 Minuten zum Kochen zu erhitzen, wie H. Wdowiszewski<sup>1)</sup> vorgeschlagen hat, ist nach H. Kunze<sup>2)</sup> falsch und führt zu unzuverlässigen Resultaten; es ist nur mäßiges Erwärmen nötig. Eine Zugabe von 10 *ccm*  $\frac{1}{10}$ -Normalsilberlösung ist unnütz hoch, da schon 10 bis 20 *ccm*  $\frac{1}{100}$ -Normalsilberlösung hinreichen, um bei einer Einwage von 0,2 *g* Flusseisen bis zu etwa 2  $\frac{0}{10}$  Mangan die Auscheidung von Superoxyd durch Persulfat zu verhindern. Bei Roheisen muss der Zusatz ein höherer sein. Für die Manganbestimmung im Roheisen gibt Kunze die folgende Vorschrift: Einwage 2 *g* bei Roheisen, 1 *g* bei Spiegeleisen von rund 12  $\frac{0}{10}$  Mangan und Lösen in einem Messkolben von 500 *ccm* Inhalt mit 30 *ccm* Salpetersäure von 1,20 spezifischem Gewicht. Nach dem Auffüllen, Durchschütteln und Absetzenlassen werden ohne zu filtrieren 25 *ccm*, entsprechend 0,1, beziehungsweise 0,05 *g* Substanz, zur Titration entnommen. Die weitere Ausführung geschieht wie bei Flusseisen nur in Phillipsbechern von etwa 350 *ccm* Inhalt, unter nochmaliger Zugabe von 10 *ccm* Salpetersäure und 5 *ccm*  $\frac{1}{10}$ -Normalsilberlösung bei Roheisen, 15 bis 20 *ccm* bei Spiegeleisen. Nach der Oxydation wird auf etwa 200 *ccm* verdünnt und titriert.

W. Heike<sup>3)</sup> benutzt als Lösungsmittel nicht Salpetersäure, sondern bei 0,2 *g* Einwage 15 *ccm* Schwefelsäure (1 Teil konzentrierte Säure und 2 Teile Wasser) und 3 *ccm* Salpetersäure von 1,2 spezifischem Gewicht. Zur Oxydation des Mangans gibt er hierzu 10 *ccm* Silbernitratlösung (5 *g* in 1 *l*) oder bei niedrigen Mangangehalten auch weniger, darauf 15 *ccm* Ammoniumpersulfatlösung (60 *g* in 1 *l*) und erhitzt so lange, bis die Gasentwicklung in der Lösung erheblich nachgelassen hat, und das Persulfat bis auf kleine Mengen zersetzt ist, was gewöhnlich beim Erwärmen über dem Bunsenbrenner in einer Minute zu erreichen ist. Die abgekühlte und mit 50 *ccm* Wasser verdünnte Lösung wird mit arseniger Säure titriert. Heike bemerkt in Betreff des Verfahrens von Kunze, dass beim Lösen in 10 *ccm* Salpetersäure Teilchen der Probe leicht ungelöst bleiben, und dass ferner bei Gegenwart grösserer Mengen unzersetzten Persulfats während der Titration ein Teil

1) Stahl und Eisen 28, 1067.

2) Stahl und Eisen 28, 1715.

3) Ledebur-Heike, Leitfaden für Eisenhütten-Laboratorien, 9. Aufl., 1911, S. 114.

des Manganoxydulsalzes wieder oxydiert werde oder das Persulfat auch unmittelbar auf die arsenige Säure einwirke.

Diese Einwände werden von H. Kunze<sup>1)</sup> als hinfällig bezeichnet. Er konnte noch nicht beobachten, dass sich bei Flusseisen Teilchen der Lösung entzogen hätten. Sollte dieser Fall eintreten, so würde durch einen weiteren geringen Zusatz von Salpetersäure, der dann natürlich wieder bis auf die ursprüngliche Menge auszutreiben wäre, eine vollständige Lösung herbeigeführt werden. Durch besondere Versuche wurde weiter festgestellt, dass unzersetztes Persulfat in der Kälte und in der vorgeschriebenen Verdünnung nicht auf die arsenige Säure einwirkt. Die von Kunze empfohlene Arbeitsweise liefert daher nicht nur übereinstimmende, sondern auch richtige Zahlen, sofern man nur eine genügende Menge von Silbernitrat verwendet und nach dem Persulfatzusatz kurze Zeit bei etwa 60° C. stehen lässt.

J. J. Boyle<sup>2)</sup> hat die Methode in folgender Weise abgeändert. 1 g der Stahlprobe wird in 100 ccm Salpetersäure von 1.20 spezifischem Gewicht gelöst, die Lösung bis zur Entfernung der braunen Dämpfe erhitzt und nach dem Erkalten auf 500 ccm gebracht. 100 ccm dieser Lösung werden in einem Erlenmeyer-Kolben auf dem Wasserbade erwärmt, mit 15 ccm einer Silbernitratlösung (1,33 g im Liter), sowie etwa 1,5 g Ammoniumpersulfat versetzt und 1 bis 2 Minuten erwärmt, bis die Rosafärbung erscheint. Nach dem Abkühlen gibt man zur Entfernung des gesamten Silbers 6 ccm einer Chlornatriumlösung hinzu, die 1,49 g per Liter enthält, und titriert mit einer eingestellten Lösung von arsenigsaurem Natrium bis zum Verschwinden der Färbung. Nach Ausfällung des Silbers ist eine Rückoxydation der reduzierten Permangansäure ausgeschlossen.

**Über den Nachweis von Arsensäure neben arseniger Säure mittels Magnesiummixtur** haben O. Lutz und R. Swinne<sup>3)</sup> eine Reihe von Versuchen ausgeführt und dabei  $\frac{1}{10}$ -molare Lösungen von Natrium- und Ammoniumarsenit benutzt. Aus ihren Versuchen ergibt sich, dass weder eine qualitative noch eine quantitative Trennung der Arsensäure von der arsenigen Säure mit dem üblichen Magnesiumreagens bei einigermaßen erheblichen Mengen der letzteren möglich ist. Lösungen von arseniger Säure in Wasser oder Ammoniak zeigen bei Zugabe von

1) Stahl und Eisen **32**, 1914.

2) Journ. of Ind. and Engin. Chem. **4**, 202; Chem. Zentralblatt **83**, I, 2072.

3) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **64**, 238.