

1 ml 10% ige Hydroxylaminhydrochloridlösung, 20 ml 0,1% ige 1,10-Phenanthrolinmonohydratlösung und 30 ml Pufferlösung (200 g Ammoniumacetat + 100 ml Eisessig im Liter) zu. Der pH-Wert wird auf 5 eingestellt. Dann füllt man die Lösung auf 100 ml auf und setzt gleichzeitig eine Blindlösung mit den gleichen Chemikalienmengen an. Nach 30 min wird die orangefarbene Farbe des Eisen(II)-komplexes bei 515 m $\mu$  in 10 mm Schichtdicke gemessen. — Von der gemessenen Eisenlösung versetzt man 50 ml in einem 250 ml fassenden Scheidetrichter mit genau 10 ml Oxinlösung. (Die Lösung stellt man aus reinem Chloroform her, das nach C. H. R. GENTRY und L. G. SHERRINGTON<sup>1</sup> mit dem gleichen Volumen einer in bezug auf Ammoniak und Ammoniumchlorid 2 molaren Lösung gewaschen, danach mit Wasser geschüttelt und anschließend destilliert worden ist. Das Chloroform wird durch Zusatz von 2% absol. Alkohol haltbar gemacht. Man setzt mit reinstem 8-Oxychinolin eine 1% ige Lösung an.) Die aluminiumhaltige Lösung schüttelt man 3 min. Nach der Phasentrennung wird der Chloroformextrakt in ein mit Glasstopfen verschließbares Kölbchen abgelassen, das 1 g wasserfreies Natriumsulfat enthält. Nachdem man den Extrakt 1 Std getrocknet hat, wird der gelbgefärbte Komplex gegen den gleichartig behandelten Extrakt des Blindansatzes bei 395 m $\mu$  in 10 mm Schichtdicke gemessen. Die Eichkurven werden mit wechselnden Mengen Eisen- bzw. Aluminiumtestlösungen unter Zusatz von Calciumchloridlösung in der gleichen Weise aufgestellt. H. POHL.

**Die Kohlenstoffbestimmung in metallischem Aluminium** läßt sich nach H. GOTÔ und SH. TAKEYAMA<sup>2</sup> nicht durch direkte Verbrennung wie im Stahl durchführen, da der Schmelzpunkt des Aluminiums zu tief liegt und Kohlenstoff sich in der geschmolzenen Masse der Bestimmung entzieht. Mischungen des Al-Pulvers mit Oxydationsmitteln wie PbO<sub>2</sub> führen im Verbrennungsofen zu Explosionen. Die Verf. schlagen deshalb vor, zunächst die Metallprobe in 25% iger FeCl<sub>3</sub>-Lösung zu lösen. Das dabei nach der Gleichung  $Al_4C_3 + 12 H_2O = 4 Al(OH)_3 + 3 CH_4$  ent-

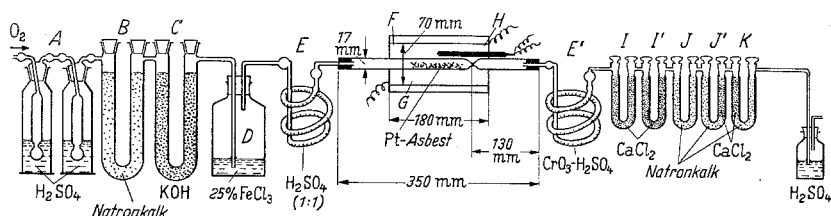


Abb. 1. Apparat zur Kohlenstoffbestimmung in Aluminiummetall nach GOTÔ und TAKEYAMA.

stehende Methan wird an Platinasbest zu CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O verbrannt, CO<sub>2</sub> wird wie üblich absorbiert und aus der Gewichtszunahme bestimmt. Der graphitische Kohlenstoff verbleibt im unlöslichen Rückstand und wird in bekannter Art verbrannt. *Arbeitsvorschrift.* In die Flasche D (Abb. 1), enthaltend 300 ml einer klarfiltrierten Lösung von 250 g FeCl<sub>3</sub> in 1000 ml Wasser, bringt man 1—3 g der geraspelten Probe, nachdem die gewogenen Absorptionsröhren J und J' angeschlossen wurden. Durch die Waschflaschen A, B und C wird Sauerstoff eingeleitet. Die Verbrennung erfolgt an Platinasbest in G bei 500° C. Das gebildete Wasser wird im Gefäß E' in Chromschwefelsäure und den anschließenden CaCl<sub>2</sub>-Röhren absorbiert. Nach Beendigung der Zersetzung und Übertreiben der gebildeten Gase werden die

<sup>1</sup> Analyst (London) 71, 432 (1946); vgl. diese Z. 128, 331 (1948).

<sup>2</sup> Sci. Rep., Res. Inst., Tôhoku Univ. 5, 159 (1953); Res. Inst. f. Iron, Steel and other Metals.

Absorptionsröhren  $J$  und  $J'$  wieder gewogen. Der Niederschlag in  $D$  wird zusammen mit der Lösung in einen Kolben übergespült (ein etwaiger Niederschlag wird mit Salzsäure gelöst) und mit kohlenstofffreiem Asbest versetzt. Nach dem Stehen über Nacht wird durch einen GOOCH-Tiegel filtriert, der Rückstand bei 105–110° C getrocknet und schließlich bei 700° C im Sauerstoffstrom verbrannt. Die Methode wurde mit Erfolg an Aluminiumsorten verschiedener Herkunft angewendet.

H. KURTENACKER.

**Stahl.** *Über die Bestimmung kleiner Mengen Stickstoff und Schwefel im Stahl* (0,002 — 0,015%) wird im Rahmen einer Diskussionstagung der American Chemical Society von einem Ausschuß unter der Leitung von H. F. BEECHLY<sup>1</sup> ausführlich berichtet. — *Stickstoffbestimmung.* Es wird ausschließlich das Verfahren der Überführung des Stickstoffs in Ammoniak behandelt, das für Serienanalysen allein in Betracht kommt. Die Berichterstatter und Teilnehmer an der Diskussion kommen zu dem Ergebnis, daß eine einheitliche Arbeitsvorschrift für die Stickstoffbestimmung nicht gegeben werden kann, vielmehr muß die Arbeitsweise dem zu untersuchenden Material angepaßt werden. Als Lösungsmittel für einfache Kohlenstoffstähle, ferner für Legierungen von der Art des Ferrochroms kann Salzsäure (1:1) dienen. Höher legierte Stähle, Stellite, Nb-haltige Stähle werden mit Salzsäure-Flußsäure behandelt oder auch mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Phosphorsäure. Im Nat. Bur. Stand. wird ein Halbmikroverfahren mit 0,5 g Stahleinwaage angewendet, bei welchem als Lösungsmittel 10 ml Schwefelsäure (1:2) mit Zusatz von 1–2 Tropfen Flußsäure und einigen Tropfen von stickstofffreiem Perhydrol dienen. Die Auflösung muß besonders bei Ti- und Nb-haltigen Stählen sorgfältig durchgeführt werden, wenn man zu niedrige Werte vermeiden will. Das Verfahren ist nicht zu empfehlen, wenn man die thermische Vorbehandlung des Stahls nicht kennt. Allgemein gilt, daß die häufig empfohlenen Zusätze zur Erhöhung der Siedetemperatur der Lösungssäure leicht Stickstoffverluste verursachen können. Als maximal zulässige Zusätze werden bei Anwendung von 20 ml Schwefelsäure 10 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 1 g CuSO<sub>4</sub> (für 5 g Probe) angesehen. CuSO<sub>4</sub> kann auch durch metallisches Kupfer ersetzt werden. Die Anwendung von Selen als Katalysator scheint keine Vorteile zu bieten. Starke Oxydationsmittel (Perchlorsäure) verursachen Stickstoffverluste. Das Lösungswasser wird am einfachsten ammoniakfrei gemacht, indem man es über eine Ionenaustauschersäule fließen läßt, die 2 Teile Amberlite IRA 400 und 1 Teil Amberlite IR 120 enthält. Zur Ammoniakabsorption bei der Destillation können wie üblich Lösungen von Borsäure oder überschüssige titrierte Säure dienen, kleine Ammoniakmengen werden am einfachsten in 20–30 ml Wasser aufgefangen. Bei der Destillation wird die Wasserdampfdestillation bevorzugt. — Bei den *Bestimmungsmethoden des Schwefels* wird auf das gewichtsanalytische Verfahren als Bariumsulfat nach Auflösen der Probe in Salpetersäure und Reduktion des dreiwertigen Eisens mit metallischem Zink kurz hingewiesen, ebenso auf das gravimetrische Verfahren nach Auflösen in Kupferchloridlösung und Bestimmung des im unlöslichen Rückstand verbliebenen Schwefels durch Behandeln mit Kaliumchlorat-Salpetersäure und Fällung als Bariumsulfat. Die Entwicklungsmethode als Schwefelwasserstoff gibt bei einfachen Kohlenstoffstählen und einigen legierten Stählen gute Resultate, sie ist aber für Molybdän- und Titanstähle nicht anwendbar. Da das Verfahren empirisch ist, müssen die Einzelheiten der Arbeitsvorschriften genau eingehalten werden. (Eine Vorschrift ist im Original enthalten.) — Das Verbrennungsverfahren im Sauerstoffstrom hat die anderen Verfahren fast verdrängt, da es sehr rasch gut reproduzierbare Werte liefert. Der Anteil des Schwefels, der in SO<sub>2</sub> übergeführt und jodometrisch erfaßt wird, hängt von der Verbrennungstemperatur ab. Bei 1316° C

<sup>1</sup> Analyt. Chemistry **24**, 199–205 (1952).