

Zur Bestimmung in wolframfreien Stählen löst man 1—3 g des Stahles unter Erhitzen in 25—75 *ccm* Schwefelsäure (1:5) und 10—30 *ccm* Phosphorsäure (D 1,7) und kocht bis zur Beendigung der Reaktion. Dann setzt man bis zur Aufhellung der Lösung tropfenweise Salpetersäure (D 1,4) zu und kocht bis zur vollständigen Entfernung der Stickoxyde. Hierauf kühlt man ab, verdünnt mit Wasser auf etwa 150 *ccm* und setzt 10*ccm* Permanganatlösung (1:1000), sowie 20 *ccm* einer Ferroammoniumsulfatlösung (2 g in 250 *ccm* Wasser, die 15 *ccm* Schwefelsäure (1:1) enthalten) zu und darauf 30 *ccm* Bichromatlösung<sup>1)</sup> und 40 *ccm* Arsenlösung<sup>2)</sup>, mischt gut durch und setzt 3 Tropfen der Diphenylaminlösung zu. Bei Gegenwart von Vanadin färbt sich die Lösung sofort violettrosa. Nach einer Minute gibt man noch 5 *ccm* einer 5%igen NaCl-Lösung und 3 Tropfen Kaliumjodatlösung (0,11 g  $KJO_3$  in 200 *ccm* Wasser) zu und titriert nach einer Minute mit der gestellten Ferroammoniumsulfatlösung bis zum Eintreten einer rein grünen Farbe.

Von Stählen, die bis zu 20% Wolfram enthalten, wägt man 0,5—1 g ab, löst unter Erwärmen in 40—75 *ccm* Phosphorsäure (D 1,7) und kocht bis zur Beendigung der Reaktion, dann gibt man wie oben tropfenweise Salpetersäure bis zur Aufhellung zu, vertreibt die Stickoxyde, füllt dann auf 200 *ccm* auf und verfährt weiter wie oben. Die Zugabe der Phosphorsäure verhindert dabei die sofortige Grünfärbung der Diphenylaminlösung.

In der Arbeit sind die angestellten Versuche eingehend beschrieben und in Tabellen zusammengefaßt.

W. Dehio.

**Eine potentiometrische Bestimmung kleiner Vanadinmengen in stark chromhaltigen Stählen** und in Stählen mit verschiedenen Legierungsbestandteilen gibt S. L. Rasuwajewa<sup>3)</sup>. Die Methode besteht darin, daß man die Einwage in einer Mischung von Schwefelsäure und Phosphorsäure löst, mit Permanganat oxydiert und nach dem Kochen und der Zerstörung der Carbide so viel festes Ferroammoniumsulfat zugibt, bis eine Grünfärbung eintritt. Dann wird die abgekühlte Lösung nochmals mit Permanganat bis zur bleibenden Rosa-färbung oxydiert, der Permanganatüberschuß mit Oxalat zerstört und die so vorbereitete Lösung mit einer gegen Bichromatlösung gestellten Ferroammoniumsulfatlösung so lange potentiometrisch titriert, bis der scharfe Sprung am Galvanometer (ohne daß der Zeiger in die Anfangsstellung zurückkehrt) das Ende der Titration anzeigt. Jedoch kann man auf diese Weise nur Gehalte über 0,06% bestimmen, zur Bestimmung geringerer Gehalte dient das Millivoltmeter. Als Apparatur sind dazu erforderlich: 1. ein Galvanometer (G) — jeder Teilstrich —  $10^{-7}$  Amp., 2. ein Millivoltmeter (mV) mit Teilungen bis 1200 mV, 3. ein einfacher Rheostat (R), 4. ein elektrischer Rührer, 5. ein bimetallisches Elektrodensystem (+ P, — W), 6. eine Bürette mit gebogenem Ende, 7. ein Akkumulator (A) von 2V.

<sup>1)</sup> 4,9 g Kaliumbichromat löst man in 950 *ccm* Wasser und 50 *ccm* Schwefelsäure (1:1). — <sup>2)</sup> 5 g  $As_2O_3$  und 10—15 g  $NaHCO_3$ , gelöst in 1 l Wasser. — <sup>3)</sup> Betriebslaboratorium (russ.) 4, 494 (1935).

Die Anordnung der Apparatur ist aus Abb. 13 zu ersehen. Aus den angeführten Versuchsreihen ergibt sich, daß ein Rückgang am Millivoltmeter vom Anfangspotential unter 100 mV nach Zugabe von einem Tropfen der Ferroammoniumsulfatlösung [12 g Ferroammoniumsulfat in Wasser lösen, mit 50 *ccm* Schwefelsäure (D 1,65) versetzen und die Lösung mit Wasser zum Liter auffüllen] die Abwesenheit von Vanadin anzeigt. Tritt der größte Potentialsprung unter 100 mV ein, so liegt der %-Gehalt an Vanadin unter 0,06%. Bei einem Chromgehalt von 10% und mehr soll man mit der Titration nicht früher als 5 Minuten nach Zugabe der Oxalsäure beginnen; die Abwesenheit von Vanadin bemerkt man daran, daß das Anfangspotential nach Zugabe von 1—2 Tropfen der Titrationsflüssigkeit unter 100 mV zurückgeht. Beträgt der Chromgehalt über 15% Cr und mehr, so läßt sich der Vanadiningehalt nicht aus der Galvanometeranzeige berechnen, da man dann zu hohe Resultate erhält. In der Arbeit sind ausführliche Arbeitsvorschriften für Stähle mit weniger und mehr als 0,06% Vanadin und auch für die Wiederholung der Bestimmung in der austitrierten Lösung und verschiedene Versuchsreihen angeführt.

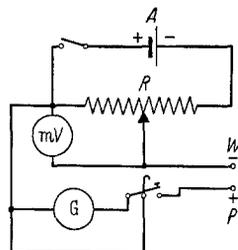


Abb. 13.

W. Dehio.

**Besondere Methoden zur Analyse von Schlackeneinschlüssen in Stahl** geben J. T. Lukaschewitsch-Duwanowa und T. W. Piradjan<sup>1)</sup>. Sie benutzen dazu sowohl volumetrische, als auch colorimetrische Methoden, letztere besonders für sehr geringe Mengen, und zwar verwenden sie für Fe, Al, Mn und Mg o-Oxychinolin und für Cr Diphenylcarbazid. Schwefel wird nach der Methode von W. Schulte<sup>2)</sup> bestimmt. Die vorgeschlagenen Methoden sind an synthetischen Gemischen und weiter an Einschlüssen von Silicaten, Spinell und Sulfiden erprobt worden. Zuerst entfernt man die Kieselsäure durch Fluorieren unter Zusatz von Schwefelsäure und berechnet sie aus der Differenz; den Rückstand löst man in Salzsäure, schließt das Ungelöste durch Schmelzen mit Kalium-Natriumcarbonat auf und laugt die Schmelze mit Wasser aus. Man filtriert, oxydiert dann das Chrom mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, säuert mit Schwefelsäure an und füllt in einem Meßkolben zur Marke auf. (Falls größere Mengen Tonerde vorhanden sind, muß der Rückstand der Carbonatschmelze nochmals geschmolzen werden, und zwar dann mit Kaliumpyrosulfat. In 0,1 Vol. der Lösung bestimmt man das Chrom colorimetrisch nach Zugabe von 5 *ccm* einer 0,1%igen Lösung von Diphenylcarbazid in Alkohol und nachdem man die Mischung, je nach ihrer rotviolettten Färbung, auf 100—250 *ccm* verdünnt hat. Als Vergleichslösung dient eine Bichromatlösung, die in einem *ccm* 0,025 mg Cr enthält.

Den übrigen Teil der Lösung dampft man auf 10—15 *ccm* ein, setzt 1 *ccm* gesättigte Natriumtartratlösung zu und neutralisiert mit Am-

<sup>1)</sup> Betriebslaboratorium (russ.) 4, 499 (1935). — <sup>2)</sup> Vergl. diese Ztschrft. 46, 327 (1907).