

In vielen Fällen genügt jedoch diese Korrektur nicht, weil manche in der Versuchslösung anwesende Stoffe die Adsorption des Wasserstoffs beeinflussen und das Potential auf nicht bekannte Weise stören.

H. Lederer.

(Der Bericht wird fortgesetzt.)

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Vanadin - Bestimmungsmethoden.¹⁾ N. H. Furman²⁾ empfiehlt zur reduktometrischen Bestimmung der Vanadinsäure als Indikator Diphenylamin, das durch oxydierende Körper zu dem bekannten tiefblauen Farbkörper N, N'-Diphenylbenzidin oxydiert wird, welchen man durch Reduktionsmittel in schwach grünlich gefärbtes Chinhydrionsalz umwandeln kann.

Ferrosulfat z. B. und Stannochlorid in geringstem Überschuss zerstören die Blaufärbung; die Lösung nimmt eine blasse, meist grünliche Färbung an, deren Ton durch die Farbe der gelösten Salze und des reduzierten Farbkörpers bedingt wird. Die Entfärbung erfolgt nicht augenblicklich, sondern die Lösung blasst vor dem Endpunkt allmählich ab. Der Verfasser bringt eine Korrektur für den Indikator an, deren Höhe er durch eine grössere Anzahl Versuche feststellte.

Die Indikatorlösung enthielt 0,1 g Diphenylamin in 100 *ccm* Schwefelsäure (D 1,84). Mit gleichen Mengen Vanadinsäure und wechselnden Mengen Indikatorlösung (von 0,2 *ccm* ansteigend um je 0,2 *ccm*) ermittelte er eine Differenz im Ferrosulfatverbrauch von 0,06 *ccm* 0,02 n-FeSO₄-Lösung für je 0,2 *ccm* Indikator. Beim Vergleich mit elektrometrischen Titrationsen belief sich die Differenz auf 0,07 *ccm*, in Übereinstimmung mit den Erfahrungen von J. Knop³⁾, welcher mit 10mal stärkeren Lösungen arbeitete. Unter den Versuchsbedingungen der Methode von H. H. Willard und Florence Fenwick⁴⁾ (25 Volumprozent Eisessig und 10–20 g krystallisiertes Natriumacetat auf 100 bis 200 *ccm* Volumen) wurde dagegen eine grössere Differenz festgestellt, 0,15 *ccm* 0,02 n-FeSO₄-Lösung = 0,15 mg Vanadin für je 0,2 g Indikatorlösung.

Die Differenz muss als Korrektur zu dem Volumen der verbrauchten Ferrosulfatlösung zugezählt oder bei umgekehrter Titration von der verbrauchten Oxydationslösung abgezogen werden. Die zur Erzeugung der nötigen Farbstärke zuzusetzende Indikatorlösung beträgt gewöhnlich soviel, dass dafür eine Korrektur von 0,05–0,15 *ccm* der Reduktionslösung erforderlich ist. Die Titrationsen erfolgen bei gewöhnlicher Temperatur, beim Erhitzen wird die blaue Farbe zerstört. Phosphorsäure muss bei den Titrationsen in einer Menge von 2–5 Volumprozenten zur Aufhebung der färbenden Wirkung des Ferri-Ions zugegen sein. Bei Stahlanalysen ist die Höchstmenge erforderlich.

¹⁾ Fortsetzung des Berichtes in dieser Ztschrft. **87**, 119 (1932). —
²⁾ Ind. Eng. Chem. **17**, 314 (1925). — ³⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. **46**, 263 (1924). — ⁴⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. **45**, 84 (1923).

Um die Vanadinbestimmung in Stählen und Ferrovanadin unter Benutzung von Diphenylamin auszuführen, werden die Proben genau nach dem Verfahren von H. H. Willard und Florence Fenwick ¹⁾ in Lösung gebracht. Die für die elektrometrische Bestimmung angegebene grosse Menge konz. Säure ist aber für die Titration nicht erforderlich. Zu der kalten Lösung fügt man 5–10 *ccm* konz. Phosphorsäure, die mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist. Ein hierdurch entstehender Niederschlag wird durch tropfenweisen Zusatz von konz. Salzsäure zu der dabei umzurührenden Flüssigkeit wieder in Lösung gebracht. Dann fügt man 0,2–0,4 *ccm* Diphenylaminlösung zu und titriert mit der Ferrosulfatlösung.

Bei der Analyse von Ferrovanadin stört selbst ein Gehalt von 0,2 *g* Vanadin nicht. Trotz der blauen Farbe des Vanadylsalzes ist der Endpunkt gut zu erkennen.

Bei der Analyse von Wolfram-Vanadin-Chromstahl wird der Niederschlag von Wolframsäure mit starkem Ammoniak aufgelöst; das Ammoniak wird durch Kochen verjagt. Dann setzt man etwas Alaunlösung zu und macht schwach ammoniakalisch. Der ausfallende Niederschlag wird abfiltriert, ausgewaschen und wieder aufgelöst; die Lösung wird zum Filtrat von der Wolframsäure gegeben, welches die Hauptmenge des Vanadins enthält. Nach Zusatz von Phosphorsäure, wie vorher, wird titriert.

Die geringe Menge Vanadin, welche sich in der Wolframsäure befindet, lässt sich auf die angegebene Weise durch Titration mit Diphenylamin als Indikator nicht bestimmen. Die intensive Farbe des sich bildenden Vanadylwolframmates verdeckt den Endpunkt. Es besteht aber die Möglichkeit, geringe Mengen von Vanadin neben 0,2–0,5 *g* Wolfram colorimetrisch zu bestimmen.

Auch Chrom lässt sich in Stählen unter Verwendung von Diphenylamin bestimmen. Man erhält die Summe von Chrom und Vanadin; zieht man den besonders ermittelten Vanadinwert ab, so erhält man den Wert für Chrom. Zur Bestimmung von wenig Chrom neben viel Vanadin, wie das bei der Analyse von Ferrovanadin der Fall ist, eignet sich aber das Verfahren nicht. Vorhandenes Wolfram mussmanals Wolframsäure abcheiden und dann die Lösung zur Entfernung von Salzsäure und Salpetersäure mit Schwefelsäure eindampfen. Im übrigen erfolgte die Lösung der Stahlproben nach den Angaben von G. E. F. Lundell, J. I. Hoffman und H. A. Bright²⁾. Die Oxydation wurde mit Persulfat und Silbernitrat ausgeführt. Das Silberchlorid musste aber abfiltriert werden, weil sich ein Teil des Blaukörpers darauf abschied und dadurch der Endpunkt verschleiert wurde. Zu der von Silberchlorid befreiten, abgekühlten Lösung setzt man Phosphorsäure und titriert nach Zusatz von Diphenylaminlösung mit Ferrosulfat.

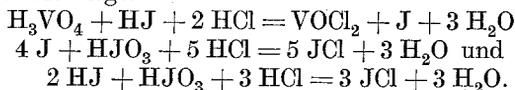
Durch entsprechende Vorversuche war auch festgestellt worden, dass sich die Vanadinbestimmung durchaus genau ausführen lässt, wenn

¹⁾ a. a. O. — ²⁾ Journ. Ind. Eng. Chem. **15**, 1067 (1923).

neben Ferri-Ion fünfwertiges Arsen und sechswertiges Uran vorhanden sind, Körper, welche neben Vanadin die Hauptbestandteile des Minerals Carnotit ausmachen. Die Bestimmung des Vanadins in dem Carnotit lässt sich demnach ausführen, indem man 2–4 g des Erzes mit Königswasser zersetzt und den unlöslichen Rückstand durch Behandlung mit Flußsäure und Schwefelsäure aufschliesst. Die vereinigten Lösungen werden mit Schwefelsäure eingedampft, bis Salzsäure und Salpetersäure vollständig verjagt sind; dann oxydiert man wie bei der Stahlanalyse mit Permanganat und reduziert mit Ferrosulfat und Diphenylamin als Indikator. Das Vanadin kann man auch vorher abtrennen, reduzieren und dann mit Permanganat titrieren. Die angeführten Beleganalysen stimmen genügend gut überein.

E. H. Swift und R. W. Hoeppe¹⁾ bestimmen Vanadin durch Reduktion der Vanadinsäure in salzsaurer Lösung mit einer bekannten Menge von Kaliumjodid und Titration des freigemachten Jods und des Kaliumjodidrestes mit Kaliumjodat.

Der von L. W. Andrews²⁾ für Chromate und Chlorate (Körper, die durch Jod-Ion reduziert, aber durch Jod nicht wieder oxydiert werden können) bekannt gegebene Reaktionsvorgang vollzieht sich bei der Vanadinsäure wie folgt.



Durch Einwirkung von Jodat auf freies Jod und Jod-Ion entsteht in stark salzsaurer Lösung Jodmonochlorid.

Zu den Vorversuchen benutzen die Verfasser eine durch Auflösen von Ammoniummetavanadat und der äquivalenten Menge Natriumcarbonat hergestellte und durch Kochen von Ammoniak befreite Lösung, deren Gehalt nach der Methode von J. B. Ramsey³⁾ als 0,05216 m ermittelt wurde. Das verwendete Jodid war jodat- und das Jodat jodidfrei. Die Jodatlösung war 0,025 m, die Jodidlösung 0,054 m.

Die Versuchsanordnung war die folgende. In ein 200 *ccm* oder 400 *ccm* fassendes Gefäß mit Glasstopfen wurde die Vanadatlösung, enthaltend 26,58–132,88 *mg* V, einpipettiert; zu der Lösung wurde unter Wasserkühlung soviel 12 m - Salzsäure zugegeben, dass die gewünschte HCl-Konzentration von 3,8–7,0 m entstand. Durch die Salzsäure war zur Entfernung des grössten Teils von gelöstem Sauerstoff 15–20 Minuten lang ein schwacher Strom von Kohlendioxyd geleitet worden. Auch in die Flasche, aber nicht durch die darin enthaltene kalte salzsaure Vanadatlösung leitete man während 2–3 Minuten einen starken CO₂-Strom. Dann gab man 3–5 *ccm* Tetrachlorkohlenstoff und eine abgemessene Menge Kaliumjodidlösung zu, schloss die Flasche und liess sie 2 bis 3 Minuten stehen. Darauf wurde die Lösung so schnell als möglich mit der Jodatlösung titriert, bis der anfangs gefärbte Tetrachlorkohlenstoff kein freies Jod mehr enthielt.

¹⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. 51, 1366 (1929). — ²⁾ Ztschrft. f. anorg. Chem. 36, 79, 80 (1903); vergl. diese Ztschrft. 48, 295 (1909). — ³⁾ Vergl. diese Ztschrft. 87, 125 (1932).

Die Menge der zugesetzten Kaliumjodidlösung betrug mit einer Ausnahme 25 *ccm*, die der verbrauchten Jodatlösung 13,46—28,08 *ccm*. Die HCl-Konzentration beeinflusste das Ergebnis bei einer Molarität von etwa 3,8 ungünstig nach oben oder unten, nach oben besonders, wenn kein Kohlendioxyd in Flasche und Säure eingeleitet worden war. Das gleiche zeigte sich bei einem HCl-Gehalt von 5 *m*. Die günstigsten Ergebnisse wurden bei 6—7 *m* Salzsäure erzielt. Der Überbefund bei geringerem Säuregehalt, besonders wenn die Luft nicht verdrängt war, erreichte aber lange nicht die starke Abweichung, welche J. B. Ramsey bei der kritischen Bearbeitung der Methode von A. E. Stoppel, Ch. F. Sidener und P. H. M.-P. Brinton¹⁾ festgestellt hat. Vielleicht wurden diese günstigeren Resultate durch die geringere Jodidkonzentration bedingt. Die wenig günstigen Resultate bei geringerer HCl-Konzentration können durch Wiederoxydation des vierwertigen Vanadins und ausserdem durch ungenügende Zurückdrängung der Hydrolyse des Jodmonochlorids entstanden sein. Bei der Einwirkung des Jodids auf das Vanadat kann bei einem HCl-Gehalt von 7—10 *m* wohl das Vanadin unter die vierwertige Stufe reduziert werden; wird der Sauerstoff aber ausgeschlossen, so wird hierdurch kein Fehler verursacht, da die Vanadinlösung bei Zugabe von Jodat sofort wieder zur vierwertigen Stufe oxydiert wird.

Bei einer Konzentration an Salzsäure von 10 *m* konnte ausserdem über der Oberfläche der geschwenkten Lösung durch angefeuchtetes Jodstärkepapier freies Chlor nachgewiesen werden. Wurde jedoch vor dem Zusatz von Salzsäure Kohlendioxyd durchgeleitet, so war das nicht der Fall. Ein HCl-Gehalt von 6 *m* erwies sich als der günstigste; darüber hinaus ist der grosse Zusatz starker Salzsäure unbequem, wenn er auch bis zu 10 *m* nichts schadet. Der Zusatz der Salzsäure erfolgt zur Hälfte vor dem Zufügen des Kaliumjodids, die zweite Hälfte wurde zugefügt, wenn die Titration halb beendet war, sodass immer eine ungefähr gleichmäßige HCl-Konzentration vorhanden war.

Bei Versuchen mit fremden Beimengungen zeigte sich, dass selbst grosse Mengen von Phosphorsäure die Bestimmung sehr wenig beeinflussen. Eisen, als Ferrichlorid vorhanden, erniedrigt das Resultat etwas, arsenige Säure ist ohne Einfluss, weniger dagegen Wolframsäure, die das Ergebnis ebenfalls etwas erniedrigt und durch Phosphorsäure in Lösung gehalten werden kann.

Auf Grund der erzielten Ergebnisse schlagen die Verfasser folgende Arbeitsweise vor. Das Volumen der zu untersuchenden Vanadatlösung soll, um einen allzu grossen Zusatz von Salzsäure zu vermeiden, nicht über 25 *ccm* sein. Die Lösung wird in die Flasche gebracht; man leitet Kohlendioxyd ein, aber nicht in die Lösung. Während des 2 bis 3 Minuten langen Durchleitens von Kohlendioxyd wird die Flasche leicht geschwenkt. Darauf fügt man durch einen Trichter unter Wasserkühlung so viel 12 *m*-Salzsäure zu, dass die Lösung nach dem Zusatz

¹⁾ Vergl. diese Ztschrft. 87, 123 (1932).

des Kaliumjodids ungefähr 6—8 m ist. Dann versetzt man aus einer Bürette oder Pipette mit einer Kaliumjodidlösung von bekanntem Gehalt in möglichst geringem Überschuss, mischt den Flascheninhalt durch Schwenken, lässt 1—2 Minuten lang stehen, gibt dann 5 *ccm* Tetra-chlorkohlenstoff zu und titriert mit der eingestellten Jodatlösung bis die Jodfarbe verschwunden ist. Während der Titration gibt man so viel 12 m - Salzsäure zu, dass die HCl-Konzentration der behandelten Lösung nicht unter 6 m fällt. Bei bekanntem Vanadengehalt kann man die nötige Menge Salzsäure schon vor der Titration zugeben.

Wenn der Endpunkt herannaht, muss die verstopfte Flasche kräftig geschüttelt und darauf mit Wasser gekühlt werden, damit beim Abnehmen des Stopfens kein Substanzverlust durch Verspritzen eintritt.

Die beigefügten Beleganalysen sind gut.

Cerisulfat wenden H. H. Willard und Philena Young¹⁾ als Oxydationsmittel bei der elektrometrischen Bestimmung des Vanadins neben Chrom, Wolfram und Eisen an. Auch wird Cerisulfat mit Vanadylsulfat titriert.

Vanadyl-Ion kann volumetrisch mit Cerisulfat in heisser schwefelsaurer, salz- oder perchlorsaurer Lösung bestimmt werden. Die Titration des Cerisulfates mit Vanadylsulfat verläuft quantitativ in heisser schwefelsaurer, salpeter- oder perchlorsaurer Lösung.

Die Oxydation von Vanadyl-Ion durch Cerisulfat in Gegenwart von Chromsalzen, Ferrisalzen und Wolframsäure wird in heisser schwefelsaurer Lösung und die Reduktion des Ceri-Ions durch Ferrosulfat neben Vanadinsäure bei Zimmertemperatur ausgeführt.

Wolframsäure wird in Natronlauge gelöst; diese Lösung wird in die saure Stammlösung eingetragen, welche klar bleibt. In dieser löslichen Form ist Wolframsäure ohne Nebenwirkung.

Das Vanadin lässt sich auf die angegebene Art auch genau in Chrom-Vanadin-Stählen wie auch in Chrom-Vanadin-Wolframstählen bestimmen.

Zu den Versuchen mit Vanadinsäure wurde ein Platin-0,1 n - KCl-Lösung - AgCl - Elektrodensystem benutzt. Die Vanadinlösung war eine Auflösung von reinstem Ammonvanadat in Schwefelsäure, die mit Schwefeldioxyd reduziert und elektrometrisch mit Permanganat titriert wurde. Die Herstellung der Cerisulfatlösung erfolgte nach einer früheren Veröffentlichung²⁾. Diese Lösung wurde auf Natriumoxalat eingestellt.

Für die Titration von Vanadylsulfat mit Cerisulfat wurden abgemessene Mengen der Vanadylsulfatlösung mit je 5—15 *ccm* Schwefelsäure (D 1,83), 5 *ccm* Salpetersäure (D 1,42), 5—10 *ccm* Perchlorsäure (72 %ig) oder 5—20 *ccm* Salzsäure (D 1,18) versetzt und auf 100 *ccm* mit Wasser verdünnt. Diese Lösungen wurden auf 70—75° C erhitzt und elektrometrisch mit Cerisulfatlösung gemessen.

¹⁾ Ind. Eng. Chem. 20, 972 (1928). — ²⁾ Vergl. diese Ztschrft. 79, 361 (1930).

Das Ergebnis war quantitativ in schwefelsaurer, perchlorsaurer oder salzsaurer, aber etwas zu niedrig in salpetersaurer Lösung. Der Potentialsprung wurde zwischen 125 und 200 Milli-Volt durch einen Tropfen 0,1 n-Cerisulfatlösung festgestellt. Der Endpunkt trat in schwefelsaurer und salpetersaurer Lösung wenig scharf und langsam, dagegen in salzsaurer oder in perchlorsaurer Lösung (mit 10 *ccm* Perchlorsäure/100) schnell ein. Genaue Resultate können auch bei gewöhnlicher Temperatur erhalten werden, aber die Reaktion verläuft dabei zu langsam, um praktisch verwertet werden zu können.

Die Titration des Cerisulfates mit Vanadylsulfat liess sich bei Zimmertemperatur nicht ausführen. Bei 70–80° C verlief die Reaktion dagegen bei einem Gehalt von 5–15 *ccm* Schwefelsäure in 100 *ccm* Lösung schnell und der Potentialsprung war mit der höchsten Säurekonzentration am besten zu erkennen. Das gleiche war der Fall, wenn die Lösung 10–20 *ccm* Perchlorsäure oder 5–15 *ccm* Salpetersäure in 100 *ccm* Volumen enthielt. Dabei konnte der Endpunkt bei 125–175 Milli-Volt durch 0,05 *ccm* der 0,1 n-Vanadylsulfatlösung bemerkt werden.

Versuche, das Vanadylsulfat bei Gegenwart von Chrom und Eisen wie vorher mit Cerisulfat elektrometrisch zu titrieren, zeigten, dass bei 70–75° C die Oxydation von 10–60 *mg* Vanadin bei Gegenwart von 100 *mg* Chrom und 5 *g* Eisen in schwefelsaurer Lösung, die auch eine geringe Menge Salpetersäure enthalten kann, quantitativ ausführbar ist. In salpetersaurer, perchlorsaurer oder salzsaurer Lösung war der Befund aber zu niedrig. Mangan schadete nicht.

Wolframsäure kann, wie bereits angegeben, in Lösung gebracht und gehalten werden, wenn man die Alkaliwolframatlösung in eine stark saure Lösung von genügend Ferrichlorid eingiesst. Eine solche Lösung bleibt beim Kochen klar. Enthält die zu untersuchende Lösung Eisen und Wolfram im Verhältnis 5:1, wie das in Wolframstählen der Fall ist und bei den folgenden Versuchen eingehalten wurde, so bleibt diese Lösung während der elektrometrischen Messung beim Erwärmen auf 70–75° C klar, beim Stehen wird sie allerdings trüb.

Zu einer Vanadylsulfatlösung, enthaltend 0,0311 *g* V, wurden eine Eisen-Wolframlösung, enthaltend 1–3 *g* Eisen und je ein Fünftel davon Wolfram, ausserdem Chromlösung mit 50–100 *mg* Chrom und 10–20 *ccm* Schwefelsäure (D 1,83) zugesetzt; das Ganze wurde auf 300 *ccm* verdünnt, auf 70–75° C erwärmt und mit 0,05 n-Cerisulfatlösung titriert. Die erhaltenen Resultate waren gut. Der Potentialsprung trat bei 55–90 Milli-Volt ein, gut bemerkbar bei Zusatz von 0,05 *ccm* der 0,05 n-Cerisulfatlösung. Wurden ausserdem noch 5 *ccm* H₃PO₄ (D 1,37) zugesetzt, so war das Resultat gleichfalls gut, aber der Endpunkt weniger deutlich erkennbar.

Zur Bestimmung des Vanadins in Chrom-Vanadinstählen nach der soeben beschriebenen Methode ist zu bemerken, dass bei der Auflösung der Stahlproben in Schwefelsäure usw. eine restlose Zerstörung der kohlenstoffhaltigen Bestandteile, die reduzierend wirken

können, erfolgen muss, da sonst nach der Reduktion mit Ferrosulfat eine grössere Menge Oxydationslösung verbraucht wird [um Fe(2) und V(4) zu oxydieren] als dem theoretischen Wert entspricht. Oxydation mit Permanganat oder Cerisulfat und darauffolgendes Kochen erwies sich als unzureichend, Oxydation mit Persulfat und Silbernitrat war schon besser; um quantitative Werte für Vanadin zu erhalten, musste man aber ausserdem nach Zusatz von überschüssigem Ferrosulfat 10 Min. stehen lassen, mit verdünnter Permanganatlösung im Überschuss versetzen und dann endgültig mit überschüssigem Ferrosulfat reduzieren. Zur vollständigen Zerstörung der reduzierenden Substanzen ist also eine zweimalige oxydierende Behandlung der schwefelsauren-salpetersauren Stahlösung erforderlich.

Um die Vanadinbestimmung in der Stahlprobe auszuführen, werden bei einem V-Gehalt von 0,15–0,25 % etwa 4–5 g der Probe in einem 600 *ccm*-Becherglas mit 35–40 *ccm* Wasser und 10 *ccm* Schwefelsäure (D 1,83) übergossen. Nach erfolgter Zersetzung wird zur möglichsten Zerstörung der Carbide eingekocht, bis sich eine starke Salzkruste abscheidet. Dann verdünnt man mit 20 *ccm* Wasser, erhitzt zur Auflösung der ausgeschiedenen Salze und oxydiert das Ferrosulfat tropfenweise mit Salpetersäure (D 1,42), wobei ein grösserer Überschuss als 1 *ccm* HNO₃ zu vermeiden ist. Die Lösung wird dann zur Zerstörung der Nitrosen gekocht, auf 70–100 *ccm* verdünnt, mit 2 *ccm* Silbernitratlösung (2,5 g AgNO₃/l) und 2 g Ammonpersulfat versetzt und 15 Minuten lang gekocht. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur fügt man 40 *ccm* Schwefelsäure (D 1,50) und darauf 4–5 *ccm* 0,05 n-FeSO₄-Lösung mehr zu, als durch den Voltsprung zur vollständigen Reduktion angezeigt wurden. Nach 10 Minuten versetzt man mit einem geringen Überschuss von verdünnter Permanganatlösung, kühlt die Lösung auf 5–10° C ab und reduziert mit einem Überschuss von 0,05 n-Ferrosulfatlösung oder man titriert mit dieser Lösung direkt zu Ende.

Im ersteren Fall wird die Rücktitration mit 0,05 n-Ce(SO₄)₂-Lösung zum Fe(2) → Fe(3)-Endpunkt in dieser kalten Lösung ausgeführt. Dann verdünnt man auf 300 *ccm*, erhitzt auf 70–75° C und titriert mit der Cerisulfatlösung bis zum zweiten, Vanadin [V(4) → V(5)]-Endpunkt.

Im letzteren Fall wird die Lösung nach der direkten Titration mit 0,05 n-FeSO₄-Lösung zum V(4)-Endpunkt auf 300 *ccm* verdünnt, auf 70–75° C erhitzt und mit 0,05 n-Ce(SO₄)₂-Lösung titriert.

Bei der Vanadinbestimmung in Wolfram-Chrom-Vanadinstählen sind die Vorsichtsmaßregeln zur Zerstörung der reduzierenden Bestandteile wie bei den wolframfreien Stählen nicht erforderlich. Die Behandlung mit Salzsäure und Salpetersäure genügt vollständig.

Von Stählen, die 1 % V und mehr enthalten, wird 1 g der Probe, von solchen mit geringerem V-Gehalt werden 2 g der Probe in einem 400 *ccm*-Becherglas mit 10 *ccm* Wasser und 30 *ccm* Salzsäure (D 1,18) versetzt und gelinde erwärmt, bis der Stahl vollständig zersetzt und das

Wolfram als schwarzes Pulver abgeschieden ist. Zu der zum Sieden gebrachten Lösung fügt man vorsichtig im ganzen 8 *ccm* Salpetersäure (D 1,42); nach beendeter Reaktion kocht man und dampft unter oftmaligem Umschwenken auf 20 *ccm* ein. Falls dann noch schwarze Teilchen in der abgeschiedenen Wolframsäure enthalten sein sollten, gibt man 5 *ccm* Salzsäure und 3 *ccm* Salpetersäure zu und engt nochmals ein. Dann verdünnt man mit heissem Wasser auf 60–70 *ccm*, kocht kurze Zeit, um alles Lösbare aufzulösen, und lässt auf einer heißen Platte stehen, bis die über dem Unlöslichen stehende Flüssigkeit klar ist.

Die abgeschiedene Wolframsäure wird abfiltriert, mit heisser 2%iger Salzsäure aufs Filter gebracht und damit ausgewaschen. Zu dem Filtrat gibt man 5 *ccm* Schwefelsäure (D 1,83), dampft es ein, bis weisse Dämpfe entweichen, verdünnt den Eindampfrückstand auf 70–80 *ccm* und erhitzt bis alle Salze gelöst sind. Man durchsticht das die Wolframsäure enthaltende Filter und spritzt die Wolframsäure mit Wasser in ein 150 *ccm*-Becherglas. Was von der Wolframsäure im Lösungsgefäß und auf dem Filter hängen bleibt, löst man mit wenig heisser 4%iger Natronlauge zu dem Hauptteil der Wolframsäure in dem Becherglas. Im ganzen soll man nur 15 *ccm* Lauge verwenden. Diese alkalische Wolframsäurelösung filtriert man durch ein Filter in das saure Hauptfiltrat von 70–80 *ccm* Volumen, welches klar bleiben muss. Dazu werden 40 *ccm* Schwefelsäure (D 1,50) gegeben, dann wird auf 5–10° C abgekühlt und von diesem Punkt an genau so weiter verfahren, wie es bei den wolframfreien Stählen vorher angegeben ist.

H. H. Willard und Philena Young¹⁾ bestimmen auch die Summe von Chrom und Vanadin in Chrom-Vanadin-Wolframstählen mittels der Persulfat-Methode elektrovolumetrisch und volumetrisch unter Verwendung von Diphenylbenzidin als Indikator.

Sie benutzen die in dem vorhergehenden Bericht²⁾ besprochene Eigenschaft der Wolframsäure, zusammen mit genügend Ferrisalz eine klarbleibende saure Lösung zu geben, um Chrom und Vanadin bei Gegenwart von Wolfram nach der Persulfat-Methode zu bestimmen.

Diphenylbenzidin kann bei der Bestimmung der Summe von Chromsäure und Vanadinsäure mit Ferrosulfat Verwendung finden, wenn anwesende Wolframsäure vorher vollständig entfernt ist, weil schon eine sehr geringe Menge davon ungünstig auf die Entwicklung der Indikatorfarbe einwirkt. Da Wolframsäure aus einer rein schwefelsauren Lösung nicht vollständig ausgefällt werden kann, muss man Salzsäure und Salpetersäure zum Lösen der Stahlproben nehmen und das Filtrat von der Wolframsäure mit Schwefelsäure eindampfen, bis alle Salzsäure, welche bei der Oxydation des Chroms störend wirken würde, ausgetrieben ist.

Die abgeschiedene Wolframsäure enthält gewöhnlich nur eine geringe Menge Chrom, welche man leicht durch Schmelzen der Wolframsäure mit etwas Soda und Vergleich der Farbe der dabei erhaltenen Chromat-

¹⁾ Ind. Eng. Chem. 20, 769 (1928). — ²⁾ Vergl. diese Ztschrft. 87, 464 (1932).

lösung mit einer alkalischen Chromatlösung von bekanntem Chromgehalt ermitteln kann. In Stählen, die stark wolfram- und vanadinhaltig sind, kann die Wolframsäure aber beträchtliche Mengen von Vanadin zurückhalten, deren Entfernung und Bestimmung in dem folgenden Bericht¹⁾ beschrieben wird.

Für die Ermittlung der Summe von Vanadin und Chrom in Chrom-Vanadinstählen versetzt man von Stählen, die nicht mehr als 2% Cr enthalten, 2 g der Probe, von solchen, welche mehr Chrom enthalten, nur 1 g der Probe in einem 600 ccm-Becherglas mit 15 ccm Wasser und 15 ccm Orthophosphorsäure (D 1,37), dazu gibt man für je 1 g Stahl genau 1,5 ccm Schwefelsäure und 3 ccm davon im Überschuss. Nach vollständiger Zersetzung wird bis zur Salzausscheidung eingedampft, mit 20 ccm Wasser versetzt und bis zur Wiederauflösung der abgeschiedenen Salze gekocht. Dann wird tropfenweise mit nicht mehr Salpetersäure versetzt, als zur vollständigen Oxydation erforderlich ist, gekocht, um die Stickoxyde zu entfernen, auf 150 ccm verdünnt und wieder aufgeköcht; dann werden 10 ccm 0,25%ige AgNO₃-Lösung und 1,5 g Ammonpersulfat zugefügt. Die Lösung muss rot werden; ist dies nicht der Fall, so gibt man noch etwas Persulfat hinzu. 2—2,5 g davon müssen auf alle Fälle genügen. Die Lösung wird jetzt zur Zerstörung des Persulfatüberschusses 10 Minuten gekocht, auf 200 ccm verdünnt und nach Zusatz von 5 ccm Salzsäure (1:3) nochmals 10 Minuten lang stark gekocht, um das Permanganat zu reduzieren und das Chlor auszutreiben.

Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur fügt man diejenige Menge kryst. Natriumacetat zu, welche dem bei der Auflösung zugesetzten Schwefelsäureüberschuss entspricht (für je 1 ccm konz. Schwefelsäure 4,8 g kryst. Natriumacetat). Sobald das Acetat gelöst ist, gibt man 0,6—0,8 ccm Diphenylbenzidinlösung zu (die man durch Auflösen von 1 g des Indikators in 10 ccm konz. Schwefelsäure und Verdünnen mit 90 ccm Eisessig herstellt) lässt zur Entwicklung der Farbe 5 Minuten stehen und titriert mit 0,05 n-Ferrosulfatlösung. Als Korrektur für den Indikator zählt man für je 0,1 ccm angewendete Indikatorlösung 0,015 ccm zur verbrauchten Menge der 0,05 n-FeSO₄-Lösung.

Das ausgeschiedene Silberchlorid stört die genaue Erkennung des Farbenumschlags beim Endpunkt in keiner Weise.

Analyse von wolframhaltigen Chrom-Vanadinstählen.

Man erwärmt 1—1,5 g des Stahles in einem 400 ccm-Becherglas mit 40 ccm Wasser und 10 ccm Schwefelsäure (D 1,83) gelinde, bis die H₂-Entwicklung vorüber ist, und dampft die Lösung über freier Flamme ein bis zur Salzabscheidung. Man verdünnt auf 50 ccm, kocht auf, oxydiert tropfenweise mit Salpetersäure (D 1,42), gibt 5—6 ccm davon im Überschuss zu und dampft ein, bis sich reichlich Wolframsäure abscheidet. Man verdünnt dann auf 60—70 ccm, lässt gut absitzen, filtriert, bringt die Wolframsäure mit heisser 1%iger Schwefelsäure aufs Filter

¹⁾ Vergl. diese Ztschrft. 87, 468 (1932.)

und wäscht aus. Die Wolframsäure wird in der schon beschriebenen Weise durch im ganzen 15 *ccm* 4%ige Natronlauge in ein 150 *ccm*-Becherglas gelöst. Zu dem sauren Hauptfiltrat der Wolframsäure, das man in einem 600 *ccm*-Becherglas auffängt, gibt man 1 *g* Eisen in Form von Ferrialaunlösung und giesst dann unter fortgesetztem Umrühren die Natriumwolframatlösung hinzu. [Als Stammeisenlösung benutzt man zweckmäßig eine Lösung von 345 *g* Ferriammonsulfat und 40 *ccm* Schwefelsäure (D 1,83)/1000, von welcher 25 *ccm* 1 *g* Eisen enthalten.] Es entsteht eine klare Lösung, die auf 300 *ccm* verdünnt, zum Kochen erhitzt, mit 10 *ccm* 0,25%iger Silbernitratlösung und mit 5 *g* Ammoniumpersulfat versetzt wird. Bei genauer Befolgung der Angaben betr. Zusatz von Schwefelsäure und Salpetersäure muss jetzt Permanganatrötung auftreten; ist dies nicht der Fall, so fügt man noch etwas Persulfat zu, kocht 10 Minuten zur Zerstörung des Persulfatüberschusses und nach Zusatz von 5 *ccm* Salzsäure (1:3) nochmals kräftig 5 Minuten, um Permanganat und freies Chlor zu entfernen. Die Lösung wird nun in Eiswasser abgekühlt und mit 25 *ccm* eiskalter Schwefelsäure (D 1,50) versetzt. Die Summe von Vanadin und Chrom wird elektrometrisch mit 0,1 *n*-Ferro-sulfatlösung titriert. Die Resultate sind genau.

Nach Willard und Young¹⁾ kann man die Vanadinbestimmung in den geeignet vorbereiteten Stahllösungen, die auch Molybdän enthalten können, ausführen durch Oxydation der einen bestimmten Gehalt von Ammonsalzen und Salzsäure aufweisenden Lösungen mit Bromat. Der Überschuss von Bromat wird durch Kochen zerstört. Wolframsäure wird bei der elektrometrischen Titration mit Ferrosulfat in der schon bekanntgegebenen Weise in Lösung gebracht oder bei der Titration mit Ferrosulfat und Diphenylbenzidin quantitativ entfernt. Die in der abgeschiedenen Wolframsäure enthaltene geringe Menge Vanadin wird colorimetrisch als gelbe Vanado-Wolframsäure bestimmt.

Mit andern Oxydationsmitteln als Bromat kann man die Stahllösungen ebenfalls oxydieren. Freies Chlor oxydiert Vanadin quantitativ, zu gleicher Zeit aber auch eine geringe Menge Chromi-Ion. In salzsaurer Lösung wirkt Chlorat ebenso gut wie Bromat, ein Überschuss davon ist aber nicht leicht zu entfernen. Gefälltes Mangandioxyd oxydiert auch Chromi-Ion meist vollständig, selbst in Lösungen, die in 100 *ccm* 15 *ccm* konz. Salzsäure enthalten. Kaliumpermanganat und Natriumbismutat oxydieren gleichfalls quantitativ, aber nur innerhalb einer eng begrenzten HCl-Konzentration; Persulfat oxydiert Vanadyl-Ion in salzsaurer Lösung nur unvollständig. Bromat oxydiert dagegen Vanadyl-Ion quantitativ nach der Gleichung

$$10 \text{VO}_2\text{SO}_4 + 2 \text{KBrO}_3 + 14 \text{H}_2\text{O} = 10 \text{HVO}_3 + 2 \text{Br} + \text{K}_2\text{SO}_4 + 9 \text{H}_2\text{SO}_4$$

ohne Chromi-Ion zu oxydieren; aber nur bei Gegenwart von Ammonsalzen und Salzsäure lässt sich der Bromatüberschuss durch Kochen zerstören. Ein grösserer Chloratgehalt macht das Bromat für den vorliegenden Zweck unbrauchbar.

¹⁾ Ind. Eng. Chem. 20, 764 (1928).

Die elektrometrische Titration wurde wieder mit einem Platin-0,1n-KCl-Lösung-AgCl-Elektrodensystem ausgeführt. Die Gebrauchsfähigkeit der Elektroden wurde aufrecht erhalten, indem man die Anoden entweder in einer 25%igen Lösung von Perchlorsäure oder besser noch in einer 0,5 n-Cerisulfatlösung mit Sauerstoff auflud, wenn sie ausser Gebrauch waren. Mit diesen vorbehandelten Elektroden gelingt die Titration gut, wenn die Lösung selbst 5 g Eisen gelöst enthält und auf 5–8° C abgekühlt wird. Diphenylbenzidin gibt, als Indikator verwendet, beim Endpunkt der Titration mit Ferrosulfat einen ausgezeichneten Farbumschlag und die Korrektur für den Indikator ist viel geringer als bei der Verwendung des zum gleichen Zweck empfohlenen Diphenylamins. Die direkte elektrometrische Titration von Vanadylsulfat mit Bromat vollzieht sich sowohl in kalter als auch in heisser Lösung zu langsam, um praktisch verwertet werden zu können.

Durch orientierende Versuche wurde ermittelt, dass die Salzsäurekonzentration von der Menge des vorhandenen Eisens abhängig ist, sie muss bei fallendem Eisen- und auch bei steigendem Vanadin- oder Chrom-Gehalt erhöht werden. Ein Bromatzusatz von 1,5–2 g ist der günstigste. Phosphorsäure stört nicht, Wolframsäure auch nicht besonders bei der elektrometrischen Titration, wenn nur einige *dg* vorhanden sind, grössere Mengen erniedrigen aber das Vanadinresultat, und zwar um so mehr, je weniger Eisen im Verhältnis zur Wolframsäure vorhanden ist. Bei Anwesenheit von 1 g W und 2 g Fe werden z. B. 0,8 *mg* V zu wenig gefunden, bei 0,02 g W und 5 g Fe 0,02 *mg* V zu viel. Wird die angegebene HCl-Konzentration, die ziemlich eng begrenzt ist, nicht eingehalten, so können immerhin Fehler bis zu 0,25 *mg* V entstehen, die sich aber bei entsprechend grosser Einwage prozentual günstiger auswirken.

Für die elektrometrische Methode gestaltet sich das endgültige Analysenverfahren bei Chrom-Vanadinstählen wie folgt. Für Stähle mit 0,15–0,25 % V werden 4–5 g, für höherprozentige weniger, in einem 600 *ccm*-Becherglas mit 30–35 *ccm* Wasser und für je 1 g Eisen mit genau 1,5 *ccm* konz. Schwefelsäure versetzt, die nötig ist, um das Eisen in Ferrisulfat überzuführen. Man gibt dann noch 3–4 *ccm* Schwefelsäure mehr zu, um den Auflösungsprozess zu beschleunigen, dann dampft man ein, bis sich eine grössere Salzabscheidung zeigt, fügt 20 *ccm* Wasser zu, erhitzt zur Wiederauflösung derselben und oxydiert heiss tropfenweise mit konz. Salpetersäure, wozu etwa 3–3,5 *ccm* genügen. Durch Kochen treibt man die Nitrosen aus, verdünnt auf 200 *ccm*, fügt für 4–5 g vorhandenes Eisen 6 *ccm* Salzsäure (D 1,18) (für 3 g Fe 12 *ccm*, für 2 g 16 *ccm* und für 1 g Fe 20 *ccm* HCl) zu, darauf 5 g Ammonsulfat und 1,5–2 g Kaliumbromat. Man lässt auf einer schwach erwärmten Platte mindestens 15 Minuten stehen, bis die Lösung ungefähr eine Temperatur von 65° C hat, kocht dann 10 Minuten, um den Bromatüberschuss zu zerstören, kühlt in Eis auf 5° C ab, fügt 25 *ccm* eiskalte Schwefelsäure (D 1,50) zu und titriert elektrometrisch mit 0,025 n-Ferrosulfatlösung.

Von wolframhaltigen Cr-V-Stählen nimmt man je nach dem V-Gehalt bei einem Gehalt von 1% V und mehr 1,5 g Substanz, bei geringerem V-Gehalt 3 g Substanz, löst dieselben genau wie bei W-freien Stählen angegeben mit Schwefelsäure auf usw., oxydiert mit Salpetersäure, gibt noch 5–6 ccm davon hinzu und dampft ein, bis sich nicht zu wenig gelbe Wolframsäure ausscheidet. Darauf verdünnt man mit heissem Wasser, lässt vollkommen absitzen, filtriert und wäscht mit 1%iger heisser Schwefelsäure aus. Die Wolframsäure wird dann, wie schon in den vorhergehenden Berichten angegeben ist, mit höchstens 15 ccm 4%iger Natronlauge in Lösung gebracht. Zu dem Hauptfiltrat von der Wolframsäure, die sich in einem 600 ccm Becherglas befindet, gibt man 75 ccm der ebenfalls schon erwähnten Eisenalaunlösung (345 g Ferriammon-sulfat und 40 ccm H_2SO_4 konz./1000) = 3 g Fe und lässt unter fortgesetztem Umrühren die Wolframatlösung, in welcher etwas Ferrihydroxyd suspendiert ist, zufließen. Es entsteht eine klare Lösung von einem Volumen von etwa 200 ccm, zu welcher man 6 ccm Salzsäure bei 1,5 g Einwage oder 4 ccm bei grösserer Einwage als 2 g und 1,5–2 g Kaliumbromat zugefügt. Dann verfährt man weiter wie bei wolframfreien Stählen angegeben worden ist.

Die Titration von Vanadin unter Benutzung von Diphenylbenzidin als Indikator. Die Purpurfarbe entsteht rasch in der genügend Schwefelsäure enthaltenden Lösung der Vanadinsäure, aber der Farbenumschlag beim Endpunkt ist nicht gut zu bemerken. Wird genügend Natriumacetat zugesetzt, so dass die freie Mineralsäure gebunden ist, dann erscheint die Purpurfarbe langsamer, aber der Farbenumschlag beim Endpunkt schnell. Ferri-Ion muss durch genügend Phosphorsäure gebunden werden. Nach dem Zufügen des Indikators muss man eine genaue Zeit bis zur vollständigen Farbentwicklung vor der Titration einhalten (5 Minuten), um eine genaue Korrektur für den Indikator anbringen zu können. In Cr- und Fe-haltigen Lösungen geht die grünliche Purpurfarbe beim Endpunkt in Grün oder Blaugrün über. Ist aber nur eine Spur von Wolframsäure vorhanden, so wird mit dem Indikator überhaupt keine Farbe entwickelt.

Um die durch den Zusatz des Indikators bedingte Korrekturzahl für den Verbrauch an Ferrosulfatlösung zu ermitteln, stellten die Verfasser eine künstliche Stahllösung her, welche 4 g Eisen als Ferriammon-sulfat, 100 mg Chrom als Chromisulfat, 12 mg Vanadin als Ammonvanadat, 5 ccm konz. Salzsäure und 25 ccm Phosphorsäure (D 1,37) in 300 ccm enthielt, also in dem Zustand war, in dem sich die Stahllösung nach der Oxydation mit Bromat befindet. Dazu wurden 30 g krystallisiertes Natriumacetat gegeben (etwas mehr als nötig ist, um die vorhandene Schwefelsäure und Salzsäure zu binden) und die Indikatorlösung; sowohl von Diphenylbenzidin als auch zum Vergleich von Diphenylamin zugefügt. Das angewendete Ammonvanadat verbrauchte, elektrometrisch ermittelt, 10,77 ccm 0,025 n-Ferrosulfatlösung.

Bei wechselnder Menge der Indikatorlösungen ergab sich das nachfolgende Bild.

Indikator	0,1 %ige Lösung v. Indikator	0,025 n- FeSO ₄ - Lösung	0,025 n-FeSO ₄ - Lösung Verbrauch durch den Indikator	0,025 n-FeSO ₄ - Lösung Berechnete Menge
	<i>ccm</i>	<i>ccm</i>	<i>ccm</i>	<i>ccm</i>
Diphenylamin . .	1,5	10,09	0,68	—
	1,0	10,26?	0,41	—
Diphenylbenzidin .	1,5	10,32	0,45	0,45
	1,0	10,46	0,31	0,30
	0,8	10,55	0,22	0,24
	0,6	10,60	0,17	0,18
	0,4	10,65	0,12	0,12

Die Korrektur für den Indikator ist, wie aus den Zahlen ersichtlich, genau proportional der zugesetzten Indikatorlösung und ist für Diphenylbenzidin bedeutend geringer als für Diphenylamin. Der Korrekturwert ist unabhängig von dem Eisengehalt, dem Volumen und auch der Temperatur der Lösung, wenn sie nicht über 40° C geht; bei höherer Temperatur ist der Wert ungenau. Auch die Säuremenge ist ohne Einfluss, vorausgesetzt, dass ausser der Phosphorsäure keine freie Mineralsäure mehr vorhanden ist. Die Indikatorlösung wurde bereitet durch Auflösen von 0,1 g Diphenylbenzidin in 10 *ccm* konz. Schwefelsäure und Verdünnen mit 90 *ccm* Eisessig.

Indikatormethode. a) Für Chrom-Vanadinstähle. Die Stahlproben werden genau so wie beim elektrometrischen Verfahren behandelt, bis zur Zerstörung des überschüssigen Bromates durch Kochen. Zu der auf Zimmertemperatur abgekühlten Lösung gibt man 25 *ccm* Orthophosphorsäure (D 1,37) und zur Bindung der freien Mineralsäure die entsprechende Menge Natriumacetat. Für je 1 *ccm* der im Überschuss zugesetzten Schwefelsäure sind 4,8 g und für je 1 *ccm* konz. Salzsäure 1,6 g Natriumacetat erforderlich. Ein grösserer Zusatz bewirkt Ausfällung von Ferriphosphat. Sobald das Salz gelöst ist, gibt man 0,6 bis 0,8 *ccm* Diphenylbenzidinlösung zu und titriert nach 5 Minuten mit 0,025 n-Ferrosulfatlösung. Als Korrektur zählt man für je 0,1 *ccm* Indikatorlösung 0,03 *ccm* zu dem Ferrosulfatverbrauch zu.

b) Für Wolfram-Chrom-Vanadinstähle. Die Wolframsäure muss wegen der Einwirkung auf den Indikator quantitativ abgeschieden werden. Bei Stählen mit 1% und mehr Vanadin nimmt man 1,5 g, bei weniger Vanadin 2 g der Probe, fügt in einem 400 *ccm*-Becherglas 10 *ccm* Wasser und 30 *ccm* Salzsäure (D 1,18) hinzu und erwärmt gelinde, bis die Zersetzung vollendet ist. Das Wolfram wird dabei als schwarzes Pulver abgeschieden. Man erhitzt zum Kochen und fügt vorsichtig zur Oxydation 8 *ccm* Salpetersäure (D 1,42) (einen geringen Überschuss) zu, kocht auf und dampft unter oftmaligem Umschwenken auf 20 *ccm* ein. Sind in der gelben Wolframsäure noch schwarze Teilchen bemerkbar, so dampft man nach Zusatz von 10 *ccm* Salzsäure und 3 *ccm* Salpetersäure nochmals

auf 20 *ccm* ein. In diesem Volumen der Lösung sind noch ungefähr 4 *ccm* Salzsäure enthalten. Dazu fügt man 60–70 *ccm* heisses Wasser, kocht zur Wiederauflösung aller löslichen Salze und lässt auf einer heissen Platte nicht zu kurze Zeit vollständig absitzen. Die überstehende Flüssigkeit muss klar sein. Die Wolframsäure wird durch ein dichtes Filter abfiltriert, mit heisser 2%iger Salzsäure aufs Filter gebracht und ausgewaschen. Das Volumen der Waschsäure merkt man sich.

Die Wolframsäure wird in der beim elektrometrischen Verfahren angegebenen Weise mit Natronlauge in Lösung gebracht; diese Lösung wird zur colorimetrischen Bestimmung der darin enthaltenen kleinen Menge Vanadin aufbewahrt.

Das Filtrat von der Wolframsäure wird auf 200 *ccm* verdünnt und mit so viel Salzsäure (D 1,18) versetzt, dass unter Berücksichtigung der beim Eindampfen verbliebenen 4 *ccm* und der Waschsäure im ganzen 15 *ccm* vorhanden sind. Darauf versetzt man mit 1,5–2 *g* Kaliumbromat und verfährt weiter wie bei wolframfreien Stählen angegeben ist. Hier sind aber nur 15 *ccm* Phosphorsäure (D 1,37) und 20 *g* Natriumacetat zuzugeben. Entsteht ein Niederschlag, so bringt man ihn mit wenigen Tropfen Schwefelsäure wieder in Lösung.

Wenn in der Lösung keine Wolframsäure mehr vorhanden ist, so entsteht nach Zusatz des Indikators die Purpurfarbe innerhalb 5 Minuten; bisweilen kommt die Farbentwicklung aber erst nach $\frac{1}{2}$ Stunde und ermöglicht noch die Titration. Wenn die Wolframsäure sorgfältig abgeschieden ist, entstehen jedoch keine Schwierigkeiten.

In der beiseite gestellten alkalischen Lösung der Wolframsäure, deren Volumen etwa 75–100 *ccm* beträgt, bestimmt man das Vanadin colorimetrisch. Die Lösung wird filtriert und mit 5 *ccm* Orthophosphorsäure (D 1,37) versetzt. Infolge der Bildung von Vanado-Wolframsäure wird die Lösung gelb; diese Gelbfärbung vergleicht man unter den gleichen Bedingungen mit einer Lösung von Vanado-Wolframsäure, die eine genau bekannte Menge Vanadin enthält.

Diese Vergleichslösung stellt man so her, dass 1 *ccm* 1 *mg* V und 5 *mg* W enthält. Die entsprechenden Mengen Natriumvanadat und -wolframat werden zusammen aufgelöst und auf je 500 *ccm* Endvolumen mit 25 *ccm* Phosphorsäure (D 1,37) versetzt. Steht nur Ammoniumvanadat zur Verfügung, so löst man dasselbe in wenig Wasser auf, gibt 10 *ccm* 4%ige Natronlauge zu und kocht zur Vertreibung des Ammoniak, dessen Gegenwart später einen Niederschlag von Ammoniumphosphorwolframat erzeugen würde.

Sowohl die elektrometrische, wie auch die Indikator-Bromatmethode geben gute, übereinstimmende Resultate, auch in Gegenwart einer geringen Menge Molybdän.

Das Kaliumbromat enthält meistens etwas Chlorat. Wenn der Gehalt an letzterem nicht höher ist als 0,12% Kaliumchlorat entspricht, so ist dies ohne Wirkung, denn diese geringe Menge wird durch das 10 Minuten dauernde Kochen zerstört. Ein Gehalt von 0,25% Chlorat

zeigt aber schon 0,12—0,15 mg Vanadin mehr an; dabei ist der Potential-sprung schlecht zu erkennen. Man prüft deshalb das Bromat vor der Verwendung, indem man in einem 600 ccm-Becherglas zu 200 ccm Wasser 3 ccm Schwefelsäure (D 1,83), 6 ccm Salzsäure (D 1,18), 5 g Ammonsulfat und 2 g Bromat gibt, während 10 Minuten stark kocht und dann auf Zimmertemperatur abkühlt. Wenn man nicht mehr als 3 Tropfen (0,22 ccm) Methylorangelösung (0,02 g/100) benötigt (was einem Gehalt von 0,12% Chlorat entspricht), um die Flüssigkeit zu röten, so ist das Präparat für die Bromatmethode brauchbar. Von vollkommen reinem Bromat wird nur 1 Tropfen Methylorange verbraucht.

J. M. Kolthoff und E. B. Sandell¹⁾ verwenden ebenfalls Kaliumbromat zur Oxydation bei der Bestimmung von Chrom und Vanadin.

Der Überschuss von Bromat wird durch Kochen mit Ammonsulfat weggenommen. Das Chromat wird bestimmt durch Zugabe von arseniger Säure im Überschuss, der dann mit Permanganat zurücktitriert wird. Darauf wird in derselben Lösung das Vanadat durch Titration mit Ferrosulfat und Diphenylbenzidin als Indikator nach den Angaben von H. H. Willard und Philena Young²⁾ bestimmt. Eine geringfügige Reduktion von Vanadat durch die überschüssige arsenige Säure wird durch die nachfolgende Oxydation mit Permanganat wieder ausgeglichen.

Die Verwendung von arseniger Säure zur Titration von Chromat ist schon mehrfach vorgeschlagen worden. E. Spitalsky³⁾ reduziert das Chromat in verdünnter salzsaurer Lösung mit überschüssiger arseniger Säure und titriert mit Kaliumbromat und Methylorange als Indikator zurück. R. Lang⁴⁾ verfährt ähnlich, indem er den Überschuss von arseniger Säure mit Kaliumpermanganat in Gegenwart von Chlor-Ion und einer Spur von Kaliumjodid oder -jodat als Katalysator zurücktitriert. E. Zintl und Ph. Zaimis⁵⁾ titrieren potentiometrisch direkt mit arseniger Säure. Anschliessend titrieren sie in derselben Lösung das Vanadat potentiometrisch mit Ferrosulfat. Bei einer Abänderung dieses Verfahrens titrieren diese beiden Autoren⁶⁾ nach Entfernung der Hauptmenge des Eisens und des Mangans bis auf eine Spur, die als Katalysator dient, das Chromat und Vanadat elektrometrisch mit arseniger Säure bzw. Ferrosulfat. R. Lang und J. Zwërina⁷⁾ titrieren Chromat und Vanadat potentiometrisch, das Chromat mit arseniger Säure bei Gegenwart von viel Mangan und einer Spur von Kaliumjodid oder -jodat.

Die vorgeschlagene neue Methode beruht auf einer einfachen Titration, deren Ende durch das Auge festgestellt wird. Die hierzu nötigen Reagenzien sind:

¹⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **2**, 140 (1930). — ²⁾ Vergl. diese Ztschrft. **87**, 466 (1932). — ³⁾ Ztschrft. f. anorg. Chem. **69**, 179 (1911). — ⁴⁾ Ztschrft. f. anorg. Chem. **152**, 205 (1926); vergl. diese Ztschrft. **69**, 349 (1926). — ⁵⁾ Ztschrft. f. angew. Chem. **40**, 1286 (1927); vergl. diese Ztschrft. **76**, 57 (1929). — ⁶⁾ Ztschrft. f. angew. Chem. **41**, 543 (1928); vergl. diese Ztschrft. **82**, 54 (1930). — ⁷⁾ Ztschrft. f. Elektrochem. **34**, 364 (1928); vergl. diese Ztschrft. **82**, 54 (1930).

1. 0,1 n-Lösung von arseniger Säure.
2. 0,1 n- und 0,025 n-Permanganatlösungen, eingestellt gegen Natriumoxalat oder arsenige Säure.
3. 0,025 n-Ferrosulfatlösung in 0,1 n-Schwefelsäure.
4. 0,0025 n-Kaliumjodidlösung. Als Katalysator nimmt man davon 1—2 Tropfen zu jeder Titration.

Die Lösung der arsenigen Säure stellt man her durch Auflösen von 4,947 g vollkommen reinem Arsentrioxyd in 40—80 ccm n-Natronlauge. Die Lösung wird stark verdünnt, mit Salzsäure versetzt bis neutral oder schwach sauer und zum *l* aufgefüllt. Bei der Stellung auf Permanganat gibt man zu der Lösung der arsenigen Säure so viel Salzsäure, dass der Gehalt daran ungefähr *n* ist, setzt dann 1 oder 2 Tropfen Kaliumjodidlösung zu und lässt die 0,025 n-Permanganatlösung langsam einfließen, bis die Lösung ganz schwach rot erscheint.

Die Oxydation der chrom- und vanadinhaltigen Lösungen kann ebenso mit Persulfat, wie auch mit Bromat ausgeführt werden. Bei der Oxydation mit Bromat kann der Überschuss an Bromat nur durch Kochen bei Gegenwart von genügend Ammonsulfat und zuletzt unter Zusatz von etwas Salzsäure zerstört werden.

Chromat wird durch arsenige Säure schnell reduziert, wenn genügend Salzsäure vorhanden ist. Ohne Salzsäure ist der Chrombefund zu niedrig. 0,05 g Salzsäure in 50 ccm sind schon genügend. Der Endpunkt wird noch gut erkannt bis zu einem Gehalt an Salzsäure = 2 n, bei hohem Salzsäuregehalt wird der Endpunkt unscharf. Die Acidität der Lösung kann aber ohne Schaden bis auf 6 n erhöht werden. Bei Gegenwart von Eisen, das die Chromtitration nicht beeinflusst, muss zur Erreichung eines scharfen Endpunktes Phosphorsäure zugesetzt werden. Auch Vanadin stört nicht, selbst wenn die Rücktitration mit Permanganat nach dem Zusatz überschüssiger Lösung von arseniger Säure erst mehrere Stunden später erfolgt.

Die Farbenänderung bei der Titration mit Permanganat geht von Bläulichgrün nach Blau. Das Dunklerwerden der Farbe zeigt den Endpunkt an, der mit 1 Tropfen 0,1 n-Permanganatlösung angezeigt wird. Eine minimale Korrektur ist für die gefärbte Originallösung erforderlich. Man ermittelt sie durch einen Blindversuch mit der gleichen Chrommenge. Bei Gegenwart von Vanadat ist der Endpunkt schärfer zu erkennen wie bei der Reduktion des Chromates durch Ferrosulfat.

Sind neben der Chromsäure grosse Mengen von Mangan in Lösung, so nimmt die Lösung bald nach Beginn der Zugabe der Lösung von arseniger Säure trotz der Anwesenheit von Kaliumjodid einen bräunlichen Farbton an, der einige Zeit bestehen bleibt, besonders wenn Eisen zugegen ist. Ungefähr 1 Minute nachdem die erforderliche Menge der Lösung von arseniger Säure zugesetzt ist, verschwindet aber die Missfärbung wieder und die Lösung nimmt die normale blaugrüne Farbe an. Ohne Kaliumjodid als Katalysator verschwindet die braune Missfärbung, die auf der Bildung von dreiwertigem Mangan beruht, nur äusserst langsam.

Bei der Bestimmung von Chromat neben Vanadat in derselben Lösung soll deren Volum etwa 100 *ccm* betragen. Die Lösung soll 1–2 *ccm* konz. Salzsäure oder eine äquivalente Menge einer andern Säure enthalten. Man setzt 1–2 Tropfen 0,0025 n-Kaliumjodidlösung zu und lässt die Arsenitlösung langsam zufließen bis die Lösung bläulich grün wird, dann gibt man noch einige *ccm* davon mehr zu. Wenn viel Mangan vorhanden ist, bildet sich die erwähnte braune Missfärbung, die aber wieder verschwindet; 5 Minuten nach dem Arsenitzusatz kann man bereits mit Permanganat zurücktitrieren, sonst schon nach 1–2 Minuten. Den Überschuss an arseniger Säure nimmt man zurück durch langsames Zulaufenlassen von 0,025 n-Permanganatlösung bis eine plötzliche Farbendunklung von Chromgrün nach Blaugrün entsteht. Mit 1–2 Tropfen Permanganatlösung ist der Endpunkt festzustellen, wenn nicht mehr als 0,05 g Chrom in 100 *ccm* Lösung enthalten sind.

Um das Vanadat anschliessend an die Chromtitration zu bestimmen, nimmt man den geringen Permanganatüberschuss mit 1 Tropfen Arsenitlösung weg und verfährt weiter genau nach den Angaben von H. H. Willard und Philena Young¹⁾, indem man das Vanadat mit überschüssigem Ferrosulfat reduziert und den Überschuss von Ferrosulfat unter genauer Beobachtung der Analysenvorschrift mit Permanganat bei Verwendung von Diphenylbenzidin als Indikator zurücktitriert. Entsprechend der verwendeten Menge Indikatorlösung muss eine Korrektur beim Ferrosulfatverbrauch angebracht werden, die 0,03 *ccm* 0,025 n-Ferrosulfatlösung für je 0,1 *ccm* Indikatorlösung beträgt.

Die Anwendung der Bromat-Arsenitmethode für die getrennte Bestimmung von Chrom und Vanadin in derselben Stahllösung gestaltet sich wie folgt.

Je nach dem Chromgehalt des Stahles nimmt man bei 1%igem Stahl 2–3 g, bei höher prozentigem entsprechend weniger und gibt in einem 250 *ccm*-Erlenmeyerkolben zu der Einwage 25 *ccm* Wasser, für je 1 g Stahl 1,5 *ccm* konz. Schwefelsäure und 1–2 *ccm* davon im Überschuss und 3–4 *ccm* 85%ige Phosphorsäurelösung. Zur Beschleunigung der Lösung erhitzt man zum Kochen und oxydiert nach erfolgter Lösung des Stahles durch tropfenweisen Zusatz von konz. Salpetersäure, wozu etwa 1 *ccm* für je 1 g Stahl genügt. Dann vertreibt man die Nitrosen durch Kochen, füllt auf etwa 100 *ccm* auf, setzt 1–2 g reines Kaliumbromat zu und kocht 5 Minuten lang. Jetzt werden 5 g Ammonsulfat vorsichtig in kleinen Anteilen zu der Lösung gesetzt, die wieder auf etwa 100 *ccm* verdünnt und gekocht wird, bis der grösste Teil des Broms vertrieben ist. Nach Zusatz von 10 *ccm* n-Salzsäure kocht man noch weiter, bis Jodkaliumstärkepapier nicht mehr gebläut wird. Man kühlt nun auf Zimmertemperatur ab, fügt 5–8 *ccm* 85%ige Phosphorsäure und 1–2 Tropfen Kaliumjodidlösung zu und lässt die 0,1 n-Arsenitlösung langsam zufließen, bis die Lösung blaugrün wird. Dann gibt man 2–3 *ccm* Arsenit-

¹⁾ a. a. O.

lösung im Überschuss zu und verfährt weiter genau wie es bei der Bestimmung von Chromat und Vanadat angegeben ist.

Über die Eigenschaften der jetzt analytisch verwerteten Redoxindikatoren Diphenylamin und Diphenylbenzidin liegt eine grössere Arbeit von J. M. Kolthoff und L. A. Sarver¹⁾ vor.

Diese beiden Körper, welche in den vorhergehend beschriebenen titrimetrischen Vanadinbestimmungsverfahren als Indikatoren Verwendung finden, sind äusserst schwache Basen, nur sehr wenig in Wasser löslich und werden in saurer Lösung durch starke Oxydationsmittel wie Kaliumpermanganat und Kaliumbichromat zu blauen Farbkörpern oxydiert. Reduktionsmittel zerstören den Farbstoff wieder. Dies gilt auch für Ferro-Ion. Da Ferri-Ion ohne Einfluss auf den Farbstoff ist, kann man beide Indikatoren bei oxydoreduktometrischen Bestimmungen, hier für Vanadin, verwenden.

Nach der Arbeit von L. A. Sarver²⁾ bedingt aber die Anwendung dieser Indikatoren eine empirische Titerstellung bzw. eine Korrektur, da chemische Reaktionen und Nebenreaktionen während der Titration verlaufen, deren exakte Kenntnis zum Teil heute noch nicht vorhanden ist. Es kann z. B. vorkommen, dass bei der Indikatortitration der Endpunkt überschritten wird, ohne dass er durch Farbänderung angezeigt worden wäre, und dass die Blaufärbung erst dann auftritt, wenn eine Spur Ferro-Ion zugefügt wird. Mercurichlorid wirkt stark hemmend auf das Entstehen der blauen Farbe, und diese Wirkung wird durch Ferro-Ion nur teilweise behoben.

Das Verhalten der beiden Indikatoren ist eingehend physikochemisch bearbeitet worden, um die analytische Verwendbarkeit besser beurteilen zu können. Bringt man äquivalente Mengen von Bichromat und Diphenylamin oder Diphenylbenzidin in einer Lösung mit wechselndem Gehalt an Salzsäure oder Schwefelsäure zusammen, so kann man beobachten, dass die erzeugte Blau- oder Violettfärbung mit steigender Säurekonzentration an Intensität zunimmt; über einem Gehalt von 9–10 n an Säure nimmt sie aber wieder ab. Die Dauer der Entwicklung eines bemerkbaren Farbtones ist verschieden und hängt von der Temperatur, der Säurekonzentration und den vorhandenen Mengen an Indikator und Oxydationsmittel ab. In 50 *ccm* 0,1 n-Schwefelsäure entstand bei 25° C nach Zusatz von 10 *ccm* 0,2 n-Mercurichloridlösung und 2 Tropfen einer 0,4%igen Lösung von Diphenylbenzidin in konz. Schwefelsäure erst nach 1 Stunde ein bemerkbarer Farbton.

Die vorerwähnte katalytische Wirkung von Ferro-Ion zur Bildung des Farbkörpers beruht anscheinend auf der Bildung einer höheren Oxydationsstufe des Eisens als der dreiwertigen, welche ein grösseres Oxydationsvermögen als Bichromat besitzt (Manchots Theorie). Während nun die Indikatoren durch Bichromat nicht immer exakt und schnell zu den Farbkörpern oxydiert werden, erzeugt Kalium-

¹⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. 52, 4179 (1930) und Ztschrft. f. Elektrochem. 36, 139 (1930). — ²⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. 49, 1472 (1927).

permanganat noch in 0,01 n-Schwefelsäure fast augenblicklich eine Blaufärbung, ebenso in Essigsäure, worin die Farbe aber rasch abblasst. In Natriumacetatlösung wird Diphenylamin zu einem gelben, aber nicht zu dem blauen Farbstoff oxydiert. Die Bildung der Farbkörper wird demnach mehr von dem Oxydationspotential des Oxydationsmittels günstig beeinflusst als durch die Wasserstoff-Ionenkonzentration der Lösung.

Der Verlauf der Oxydation der Indikatoren ist potentiometrisch schwer zu verfolgen. Diphenylamin wird zuerst zu Diphenylbenzidin und dieses durch vermehrten Zusatz von Bichromat zu dem blauen Farbkörper oxydiert. Dieses holochinoide Oxydationsprodukt des Diphenylbenzidins reagiert nun wieder mit unoxydiertem Diphenylbenzidin unter Bildung eines schwerlöslichen, grünen, merichinoiden Additionsproduktes. Setzt man Diphenylbenzidin zu der gefärbten Lösung der holochinoiden Verbindung, so schlägt die violette Farbe nach Grün um und nach einigem Stehen setzt sich ein schmutziggrüner Niederschlag der Merichinoidverbindung ab. Dieselbe Erscheinung kann man beobachten, wenn zu der violetten Lösung des Holochinoides Ferrosalzlösung zugesetzt wird; stärker reduzierende Substanzen, wie Stannochlorid, reduzieren aber die merichinoide Verbindung rasch zu farblosem Diphenylbenzidin.

Die Löslichkeit des Diphenylbenzidins ist nach A. Thiel¹⁾

$$= 4,87 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l} = 30 \text{ mg/l},$$

die Ionisationskonstante des Diphenylamins in Wasser bei 15° C = $7,6 \cdot 10^{-14}$. Die Verfasser stellten für Diphenylbenzidin nach einer nephelometrischen Methode die Löslichkeit zu etwa 0,06 mg/l fest und eine Dissoziationskonstante von der Größenordnung 10^{-13} bei 25° C. Die Löslichkeit steigt bei vergrößerter Acidität der Lösung nur schwach an.

Die elektrometrische Untersuchung des Vorgangs bei der Titration von Diphenylamin mit Bichromat in Schwefelsäure verschiedener Konzentrationen und bei verschiedenen Temperaturen zeigte, dass Diphenylamin zuerst irreversibel zu Diphenylbenzidin oxydiert wird. Bei geringem Säuregehalt tritt die violette Verbindung aber erst auf, wenn alles Diphenylamin zu Diphenylbenzidin oxydiert ist. Infolge der Trägheit dieser ersten Oxydationsreaktion kann die Titration nur langsam unter ständigem Rühren ausgeführt werden. Eine Lösung von Diphenylamin, $2 \cdot 10^{-4}$ mol/l, zeigt nach Zugabe der äquivalenten Menge Bichromat eine deutliche Opalescenz, herrührend von der Ausscheidung des schwerlöslicheren Diphenylbenzidins.

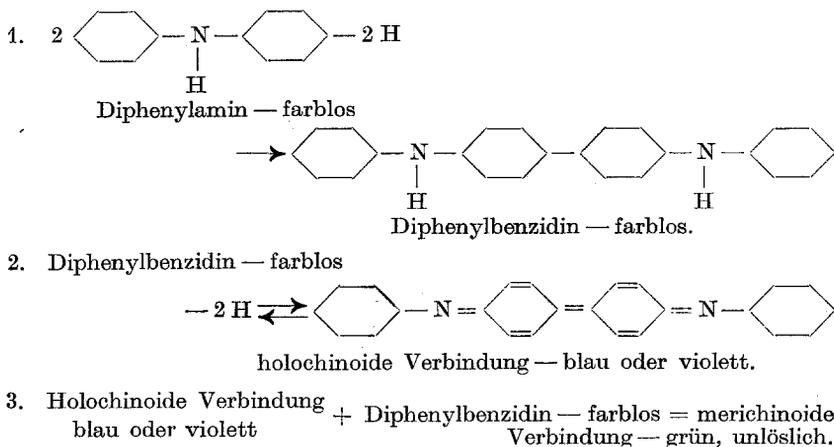
Ist alles Diphenylamin oxydiert, so bewirkt ein weiterer kleiner Zusatz von Bichromat einen (blau-)violetten Farbton, der immer abschliessend in das Grün der vorerwähnten merichinoiden Molekülverbindung verwandelt wird. Durch weitere Mengen von Bichromat wird die merichinoide Verbindung langsam zur holochinoiden oxydiert und

¹⁾ Ztschrift. f. Elektrochem. **35**, 274 (1929).

diese wieder durch einen grossen Überschuss des Oxydationsmittels in gelbe oder farblose Endprodukte.

Die potentiometrische Messung dieses zweiten Oxydationsvorganges zeitigte erst quantitativ verwertbare Resultate, wenn eine Bichromatlösung in geringem Überschuss bei 50° C mit einer Lösung von Diphenylamin oder Diphenylbenzidin versetzt und sofort mit Ferrosulfatlösung zurücktitriert wurde. Der erste Potentialsprung trat ein, wenn alles Bichromat reduziert war und die farbige Holochinoidverbindung noch bestand. Ein nächster, ganz kleiner Zusatz von Ferrolösung brachte die Violettfärbung zum Verschwinden, beim Erwärmen kehrte sie wieder, während das Potential nur langsam herunterging. Ein zweiter Abfall trat erst wieder ein, als das gesamte Holochinoid reduziert war. Weitere Zugaben von Ferrolösung veränderten weder die Farbe, noch das Potential in nennenswerter Weise.

Die einzelnen Phasen der Indikatoren Umsetzung lassen sich wie folgt veranschaulichen.



Da dieser Reaktionsvorgang nicht mit dem von Thiel angegebenen übereinstimmt, wollen Kolthoff und Sarver diese Angelegenheit später an anderer Stelle erörtern.

Das für den Analytiker Wichtige dieser Versuche zeigt, dass Diphenylamin als Indikator eine äquivalente Menge Bichromat zur vollständigen Umwandlung in Diphenylbenzidin benötigt, ehe die gefärbte Holochinoidverbindung entstehen kann. Unter gewissen Umständen kann aber die zweite Reaktion gleichzeitig neben der ersten verlaufen. Erst wenn die Umstände, unter denen dies geschieht, festgelegt sind, kann eine genaue Festsetzung der Korrektur erfolgen, die für diesen Indikator je nach den Verhältnissen angebracht werden muss.

Bei der Titration von Chromat- oder Vanadat-Ion mit Ferro-Ion und Diphenylbenzidin als Indikator ist eine Korrektur erforderlich, die nur ein Drittel derjenigen beträgt, welche bei Verwendung von

Diphenylamin angebracht werden muss. Dieses erzeugt aber infolge seiner grösseren Löslichkeit eine viel stärkere Farbe als Diphenylbenzidin. Diese Korrektur ist notwendig, weil die blaue oder violette Holochinoidverbindung durch Ferro-Ion nicht bis zum farblosen Diphenylbenzidin, sondern nur zu der grünen, unlöslichen Merichinoidverbindung reduziert wird. Die Höhe der Korrektur hängt ausserdem noch von der Zeitspanne zwischen Indikatorzusatz und Erreichung des Endpunktes ab, da die Holochinoidverbindung bei Gegenwart von überschüssigem Oxydationsmittel unbeständig ist¹⁾. W. Hartmann.

(Der Bericht wird fortgesetzt.)

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Ketone mit der Gruppe COCH_3 bestimmt V. Cuculescu²⁾ titrimetrisch nach der bekannten Methode von J. Messinger³⁾ (Jodoformbildung). Es wird empfohlen, einen Jodüberschuss von 50% anzuwenden. Das Verfahren wurde auf Methylpropyl- und -butylketon, Acetophenon und Methoxy-acetophenon angewandt. H. Stettiner.

Chinon. Eine empfindliche Farbreaktion auf gewisse Chinone gibt R. Craven⁴⁾ an. p-Benzochinon sowie dessen Dichlorid, o-Toluchinon, Chloranil, α -Naphthochinon und Thymochinon geben auf Zusatz von 2–3 Tropfen Acetonitril mit einem Überschuss von alkoholischem Ammoniak [2–3 *ccm* einer Mischung von 1 T. absolutem Alkohol und 1 T. wässrigem Ammoniak (D 0,880)] eine blauviolette Färbung, die über Blau und Grün in einen rotbraunen Ton übergeht. Die Farbtonung ist bis zu einem Chinongehalt von 0,01 *mg* je *ccm* erkennbar.

H. Stettiner.

Kohlenoxyd in Äthylen, das als Anästheticum verwendet wird, bestimmen W. M. Welton und N. L. Drake⁵⁾, indem sie das Äthylen in 25%igem Oleum absorbieren und das restliche Gas nach dem Verdünnen mit Luft von Spuren Äthylen mit 60%igem Oleum, von SO_3 mit 98%iger Schwefelsäure, von SO_2 durch Natronkalk und schliesslich von Feuchtigkeit mit Phosphorpentoxyd befreien. Das nunmehr übrigbleibende Gas wird über heisses Jodpentoxyd geleitet; das Kohlenoxyd wird nun durch Titrieren des in Freiheit gesetzten Jods bestimmt. Eine ausführliche Skizze der Apparatur und Tabellen über die Versuchsergebnisse finden sich im Original.

H. Stettiner.

¹⁾ Über die Verwendung von Diphenylamin und Diphenylbenzidin als Indikatoren siehe auch H. Riehm, diese Ztschrft. 81, 353 u. 439 (1930). — ²⁾ Bulet. Fac. Stiinte Cernauti 2, 143 (1928); durch Chem. Zentrbl. 102, I, 819 (1931). — ³⁾ Vergl. diese Ztschrft. 29, 696 (1890); auch F. Collischonn, diese Ztschrft. 29, 562 (1890). — ⁴⁾ Journ. of Chem. Soc. (London) 1931, S. 1605. — ⁵⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 1, 20 (1929).