

ist. Möglich u. Rompe haben für den Fall von Kristallphosphoren bei etwa 600° die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen unter der Einwirkung der Vielfachstöße auf  $10^{-14}$  s geschätzt.

Die Wirksamkeit der Vielfachstöße bedeutet nichts anderes als eine mit der Temperatur wachsende, schließlich ungeheuer stark werdende Wechselwirkung zwischen Elektronen und Gitter. Zwischen diesen beiden Teilen des Isolators flutet die Energie in sehr schnellem Wechsel hin und her. Die unmittelbare Folge ist, daß sich weder bei den Elektronen noch im Gitter eine definierte Energie ausbilden kann. Die Verhältnisse liegen hier ganz ähnlich wie bei der Kopplung zwischen einem einzelnen Atom und dem elektromagnetischen Feld. Auch hier pendelt die Energie zwischen dem elektromagnetischen Feld und dem Atom hin und her. Wenn es sich um sichtbare Strahlung handelt, so verbleibt die Energie im Mittel ungefähr  $10^{-8}$  s im Atom, so daß man von einer durch die Strahlung hervorgerufenen mittleren Lebensdauer von  $10^{-8}$  s sprechen kann. Die unmittelbare Folge einer solchen endlichen Lebensdauer ist übrigens die Verbreiterung der Spektrallinien. Für sichtbares Licht ist die natürliche Frequenzbreite einer Spektrallinie  $\Delta v = 10^8$ , als Folge der allgemein gültigen quantenmechanischen Beziehung  $\Delta v \cdot \Delta t = 1/4\pi$  ( $\Delta t$  Lebensdauer).

Genau die gleiche Erscheinung müssen wir auch bei unserem System erwarten. Die durch die Vielfachstöße hervorgerufene Verkürzung der Lebensdauer ruft eine „Frequenzgenauigkeit“ hervor, die entsprechend der geringeren Lebensdauer der Elektronen als Folge der Vielfachstöße unvergleichlich viel größer ist als die als „natürliche Linienbreite“ bekannte Erscheinung.

Damit ist also die bei Temperatursteigerung auftretende Verschiebung der Emissionsgrenze zu deuten als eine Folge der verkürzten Lebensdauer der Elektronen. Da es zurzeit noch nicht möglich ist, genaue Lebensdauerberechnungen durchzuführen, so ist man darauf angewiesen, umgekehrt aus dem experimentellen Befund der Verbreiterung  $\Delta v$  die Lebensdauer auszurechnen. Setzt man die entsprechenden Werte für Quarz in die Gleichung ein, so ergibt sich für die Lebensdauer der Elektronen bei 1200° ungefähr der Wert  $10^{-15}$  s, der mit dem von Möglich u. Rompe geschätzten Wert für gewisse Kristallphosphore ganz gut übereinstimmt.

Die Lebensdauer der Elektronen wird natürlich immer kleiner, je größer die Temperatur ist, und damit versteht man auch, warum mit wachsender Temperatur das Durchsichtsgebiet der festen Isolatoren immer mehr verschwindet. Denn was hier für die Emission gesagt wurde, gilt gemäß dem Kirchhoff'schen Gesetz natürlich auch für das Absorptionsspektrum.

Eingeg. 1. April 1940. [A. 54.]

## Analytisch-technische Untersuchungen

### Ein neues Verfahren zur Bestimmung des Chroms in Stählen, Legierungen und Chromeisenstein

Von Dr. WALTER DIETZ, Chemisches Institut der Universität Breslau

Die Schwierigkeiten bei der Ausführung einer Analyse, die bekanntlich in der Trennung der Bestandteile voneinander und nicht in der Bestimmung der isolierten Bestandteile liegen, werden hauptsächlich hervorgerufen durch Erscheinungen der Adsorption und der Mitfällung. Frei von diesen Erscheinungen sind Analysenverfahren, die auf der Abtrennung des zu bestimmenden Bestandteils durch Destillation beruhen. Deshalb sind überall da, wo sich die Möglichkeit für eine solche Trennung bietet, meist mehrere einschlägige Arbeiten ausgeführt worden. Bei den sehr zahlreichen Methoden der Chrombestimmung fällt auf, daß eine Abtrennung des Chroms durch Destillation als Chromylchlorid (Kp. 117°) fehlt, während gerade die Trennung des Chroms von anderen Bestandteilen auf nassem Wege recht umständlich ist. Die Ursache für das Fehlen einer solchen Destillationsmethode liegt in der leichten Reduzierbarkeit des Chromylchlorids und der Chromsäure durch Chlorwasserstoff, der zur Bildung des Chromylchlorids zugegen sein muß. Wie bereits früher kurz mitgeteilt wurde<sup>1)</sup>, hat sich jedoch die Destillierbarkeit des Chroms als Chromylchlorid zur Ausarbeitung eines sehr genauen und schnellen Analysenverfahrens nutzbar machen lassen, indem in siedender, 72%iger Überchlorsäure (Kp. 203°)<sup>2)</sup> gearbeitet wird, die dreiwertiges Chrom zu Chromsäure oxydiert<sup>1b)</sup>. Auch von anderer Seite<sup>1c)</sup> ist das Abdestillieren des Chroms als Chromylchlorid aus siedender Überchlorsäure in Vorschlag gebracht worden mit der Zielsetzung, große Mengen Chrom vor der Analyse chromreicher Substanzen zu entfernen. Das hier angegebene Verfahren ist in erster Linie gedacht zur Anwendung auf die Chrombestimmung in kompliziert zusammengesetzten Stählen. Aber auch die Bestimmung des Chroms in anderen Legierungen, Ferrochromen und in Chromit kann nach den hier angegebenen Vorschriften ausgeführt werden, wobei wegen der Isolierung des Chroms die Anwendung der sehr genauen jodometrischen Titration möglich ist.

<sup>1)</sup> Diese Ztschr. 50, 910 [1937].

<sup>1a)</sup> Oxydation des Chroms mit Überchlorsäure erstmalig angewandt von H. H. Willard u. W. E. Cake, Ind. Engng. Chem. 11, 480 [1919]. Über die Ungefährlichkeit der Überchlorsäure bei Beachtung gewisser Vorsichtsmaßregeln siehe Dietz, diese Ztschr. 52, 616 [1939].

<sup>1b)</sup> Die Oxydation beginnt langsam schon bei 190°.

<sup>1c)</sup> F. W. Smith, Ind. Engng. Chem. Analyt. Ed. 10, 360 [1938]. Früher schon qualitativ in ähnlicher Weise wie von Smith angewandt von A. A. Benedetti-Pichler u. W. P. Spikes, Mikrochemie, Misch-Festschrift 1938, Seite 27. Über das Verhalten anderer Elemente beim Destillieren mit  $HClO_4$  siehe: James J. Hoffmann u. G. E. Lundell, J. Res. nat. Bur. Standards 23, 465 [1939].

Die neue Methode sieht ihre Berechtigung in der Leichtigkeit ihrer Ausführung bei großer Genauigkeit, während die gebräuchlichen Titrationsverfahren, die auf eine Abtrennung des Chroms verzichten, bei komplizierter Zusammensetzung der Analysensubstanz nur bei großer Übung mit gleicher Genauigkeit ausgeführt werden können. Auch bei stark wechselnder Zusammensetzung des Analysenmaterials kann die hier angegebene Methode von Vorteil sein, weil sie ihrer Natur nach gegen solche Änderungen unempfindlich ist.

Vor Angabe der genauen Analysenvorschrift seien einige Erläuterungen und Begründungen für die Wahl der einzelnen Arbeitsbedingungen gegeben: Durch die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Chromsäure in siedender Überchlorsäure läßt sich das Chrom aus beliebigen Gemischen restlos verdampfen, sofern nicht Elemente, die unter diesen Bedingungen Niederschläge geben, in größeren Mengen zugegen sind<sup>1d)</sup>. Deshalb ist hier die Anwendung von Schwefelsäure, die sonst bei Aufschlüssen mit Überchlorsäure vielfach angewandt wird, auszuschließen, da sie mit Chrom und Eisen bei Siedetemperatur schwerlösliche Sulfate ergibt. Dagegen wird Phosphorsäure zugegeben, die Wolframsäure und Molybdänsäure auch in größeren Mengen in Lösung hält. Dieser Zusatz hat sich auch bei Abwesenheit von Wolfram und Molybdän als günstig erwiesen<sup>2)</sup>. Der Chlorwasserstoff wurde ursprünglich gasförmig und getrocknet zugeleitet. Da Chromylchlorid jedoch geringe Feuchtigkeitsgrade gut verträgt, kann konz. Salzsäure zugetropft werden; die Destillationsgeschwindigkeit wird dadurch noch erhöht<sup>3)</sup>. Unter den sich somit ergebenden Arbeitsbedingungen destilliert außer Chrom von den übrigen Elementen, die in Begleitung von chromhaltigen Substanzen zu erwarten sind, nur etwas Mangan, wohl als  $Mn_2O_3$ , in sehr geringer Menge über, was jedoch keine

<sup>1d)</sup> Z. B. in Aluminiumlegierungen, weil Aluminiumperchlorat in siedender 72%iger Überchlorsäure schwer löslich ist.

<sup>2)</sup> Eine Störung der Oxydation durch Phosphorsäure, wie sie von H. H. Willard u. R. C. Gibson (Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. 3, 88 [1931]) angegeben wird, tritt bei den hier angewandten Phosphorsäuremengen nicht auf.

<sup>3)</sup> Diese destillationsbeschleunigende Wirkung der Salzsäure kann nicht erklärt werden als ein Mitgerissenwerden des Chromylchlorids mit dem sich entwickelnden Wasserdampf oder durch eine größere Chlorwasserstoffkonzentration im Kolben, denn diese Wirkungen müßten sich bei Anwendung von trockenem Chlorwasserstoffgas auch mit einem stärkeren Luft- bzw. Chlorwasserstoffstrom erzielen lassen. Dies ist jedoch nicht der Fall. Wahrscheinlich spielt die örtliche Abkühlung durch die eintropfende Säure und die damit verbundene längere Verweilzeit der Chlorwasserstoffsäure in dem heißen Gemisch und die bessere Durchmischung der Säuren eine Rolle, denn beim Arbeiten mit gasförmigem Chlorwasserstoff konnte oft beobachtet werden, daß bei gelegentlichem Abkühlen des Destillerkolbens auffallend viel mehr Chromylchlorid überdestillierte als vorher bei der Siedetemperatur der Überchlorsäure.

Störungen verursacht<sup>4)</sup>. Als Überchlorsäure wird am vorteilhaftesten technische 60%ige von Merck angewandt, die besonders wohlfeil ist; bei genauen Bestimmungen muß allerdings ihr Chromgehalt in Abzug gebracht werden<sup>5)</sup>.

Die Möglichkeit einer sehr genauen Abtrennung des Chroms machte eine ebenso genaue Bestimmung im Destillat wünschenswert. Wegen ihrer titrimetrisch unübertrefflichen Genauigkeit bei größter Einfachheit<sup>6)</sup> wurde die jodometrische Titration gewählt, Wägung schied aus wegen zu großen Zeitbedarfs, zumal eine Fällung als Mercurochromat durch die Anwesenheit von Chlorion im Destillat erschwert war<sup>7)</sup>. Das Chrom sammelt sich in der Vorlage mehr oder weniger zur dreiwertigen Stufe reduziert an, muß also vor der Titration wieder aufoxydiert werden. Oxydation in alkalischer Lösung mit Chlor<sup>8)</sup> wurde verworfen, weil das Entfernen des Chlor- bzw. Chloratüberschusses durch Kochen nur bei einer Acidität gelingt, bei der die Chromsäure schon merklich durch Chlorion reduziert wird<sup>9)</sup>. Die Methode der Oxydation mit Brom<sup>10)</sup> ist ebenfalls mit etwas Unsicherheit behaftet. Die Oxydation mit Überchlorsäure selbst setzt die Entfernung des gesamten überdestillierten und zum Ausspülen gebrauchten Wassers voraus und erfordert eine genaue Beaufsichtigung im Augenblick der Oxydation, wo etwas Chrom als Chromylchlorid verdampft<sup>11)</sup>. Um Chromverluste zu vermeiden, müßte also im Augenblick, wo das Wasser so weit verdampft ist, daß die Oxydation zu Chromsäure beginnt, für Rückflußkühlung gesorgt werden. Eine sichere und genaue Oxydation läßt sich durchführen mit Kaliumpermanganat nach Vorschrift von R. Lang u. F. Kurtz<sup>12)</sup>. In Gegenwart von Silberchlorid<sup>13)</sup> gelingt hierbei die Entfernung des Permanganatüberschusses bzw. des gebildeten Braunsteins mit sehr verdünnter Salzsäure ( $\frac{1}{2}$ ), die Bichromat noch nicht reduziert. Salzsäurekonzentrationen, die eine Reduktion des Braunsteins auch in Abwesenheit von Silberchlorid herbeiführen, dürfen nicht angewandt werden<sup>14)</sup>. Da die Trübung durch Silberchlorid die Erkennung des Endpunktes bei der Titration erschwert, wurde die Oxydation mit Natriumperoxyd in alkalischer Lösung vorgezogen. Dabei waren 2 Schwierigkeiten zu überwinden: Die Oxydation von ausgefalltem Chromhydroxyd gelingt nur in sehr stark alkalischer Lösung und mit viel Oxydationsmittel, also unter Bedingungen, die im Hinblick auf die saure Titration und die Entfernung des Oxydationsmittelüberschusses unerwünscht waren. Ferner ist bekanntlich Wasserstoffperoxyd in geringer Konzentration sehr beständig sowohl in saurer als auch in alkalischer Lösung und kann nur durch sehr langes Kochen restlos zerstört werden<sup>15)</sup>. Die Arbeitsbedingungen müssen deshalb Siedestab. so gewählt werden, daß kein Chromhydroxyd

Abb. 1. Die Arbeitsbedingungen müssen deshalb Siedestab. so gewählt werden, daß kein Chromhydroxyd

<sup>4)</sup> Beim Arbeiten mit gasförmigem Chlorwasserstoff geht nach Beendigung der Destillation beim Abkühlen etwas Vanadin als  $VO_4$  über (Kp. 153°, oberhalb des Siedepunktes schnelle Zersetzung). S. a. Fußnote <sup>23)</sup>.

<sup>5)</sup> Nach A. Seuthe u. E. Schäfer (Arch. Eisenhüttenwes. 10, 549 [1937]) soll die technische Überchlorsäure von Merck chromfrei sein. In verschiedenen Lieferungen wurde jedoch ein Chromgehalt von 0,13 (bis 0,12) mg Chrom/20 cm<sup>3</sup> Überchlorsäure gefunden. Chromfrei erhält man die Überchlorsäure durch Vakuumdestillation bei Temperaturen, bei denen noch keine Oxydation zu Chromsäure auftritt.

<sup>6)</sup> In der umfangreichen Literatur (siehe Költhoff, Maßanalyse) über diese Titration gehen die Ansichten auseinander. Nach den eigenen Erfahrungen ist bei Anwendung reiner Reagenzien die hier angegebene jodometrische Chromatitration äußerst genau. Bei Titration mit  $\frac{1}{2}$ n-Thiosulfatlösung verschwindet die letzte Blaufärbung eindeutig und scharf auf Zugabe von  $\frac{1}{2}$  Tropfen (= 0,02 cm<sup>3</sup>) Thiosulfat. Ein sichtbares Nachdenken der Lösung durch Luftoxydation beginnt erst nach längeres Stehen.

<sup>7)</sup> Wägung als  $Cr_2O_3$  wäre hingegen bei Ausarbeitung einer Mikromethode angebracht, indem man unmittelbar in ein hoherhitze Tropfrohr eindestilliert. Das durch Zersetzung des Chromylchlorids niedergeschlagene  $Cr_2O_3$  könnte dann direkt gewogen werden.

<sup>8)</sup> Insofern günstig, als mit dem Chrom große Mengen Chlor übergeben.

<sup>9)</sup> Beim Kochen einer Lösung von 25 mg Chrom (als Bichromat) in 250 cm<sup>3</sup> 2 n-Salzsäure wurden in 15 min 1,5% des Chroms reduziert.

<sup>10)</sup> E. Schulek, Z. analyt. Chem. 86, 81 [1931].

<sup>11)</sup> Bei der Oxydation mit Überchlorsäure in offenen Gefäßen können bis 4% Chrom verlorengehen. Oft ist bei Verwendung von Überchlorsäure als Oxydationsmittel hierauf nicht hingewiesen (z. B. H. H. Willard u. Mitarb.). Wahrscheinlich sind die Minusfehler, die verschiedentlich festgestellt wurden (z. B. J. Haslam u. W. Murray, Analyst 59, 609 [1934]; H. H. Willard u. Ph. Journe, Ind. Engng. Chem., Analys. Edit. 6, 48 [1934]), auf solche Verdampfungsverluste zurückzuführen und nicht auf die Bildung von  $H_2O$  in der Überchlorsäure, die von G. F. Smith, ebenda 6, 229 [1934] angegeben wird, aber jedoch nicht bestätigt werden kann.

Die Oxydation mit Überchlorsäure ist jedoch bei Aufarbeitung eines Destillates mit sehr kleinen Chrommengen günstig.

<sup>12)</sup> Z. analyt. Chem. 88, 292 [1931].

<sup>13)</sup> R. Lang, Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 1389 [1927].

<sup>14)</sup> Siehe Fußnote <sup>4)</sup>.

<sup>15)</sup> 0,06%iges alkalisch gemachtes  $H_2O_2$  gibt nach 20 min Kochen beim Ansäuern und Versetzen mit Kaliumjodid noch kräftige Jodausscheidung. 0,15%iges  $H_2O_2$  ist unter sonst gleichen Bedingungen bei Gegenwart von  $\frac{1}{2}$  cm<sup>3</sup> dunkelgrauem Platinol nach 10 min Kochen quantitativ zerstört.

ausfallen kann: Das Alkalischmachen erfolgt in der Kälte und rasch, wobei nur Alkalichromit entsteht. Zur Zerstörung des Wasserstoffperoxyd-Überschusses kann Platinol<sup>16)</sup> angewandt werden. Noch günstiger ist hier jedoch Zerstörung mit Kaliumjodid<sup>17)</sup>, das sowieso für die Titration gebraucht wird. Das Sieden der Lösungen wird im 500 cm<sup>3</sup>-Kjeldahl-Kolben vorgenommen, bei Gefahr des Siedeverzugs unter Verwendung eines langen Siedestabes<sup>17)</sup> der in Abb. 1 gezeichneten Form, die sich vorzüglich bewährt hat.

Zur Ausführung der Destillation dient die in Abb. 2 wiedergegebene Apparatur. Bei der Formgebung war die Beobachtung

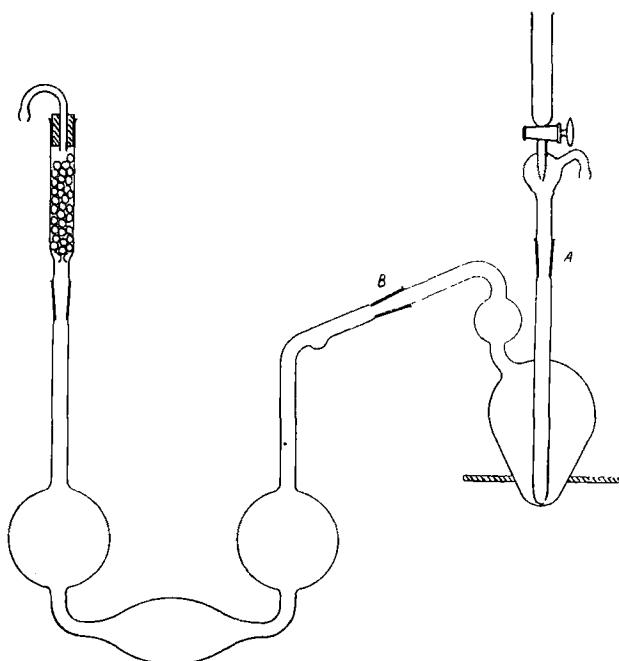


Abb. 2. Destillationsapparat.

ausschlaggebend, daß bei Verwendung von Destilliergefäßen, bei denen sich eine Schliffverbindung innerhalb der Teile befindet, in die Chromylchloriddampf gelangen kann, immer eine kleine Menge Chrom im Schliff hängenbleibt und ein Ausspülen des Schliffes und nochmaliges Destillieren notwendig macht. Bei der hier gewählten Form kommt Chromylchlorid mit dem Schliff B erst im absteigenden Teil des Überleitungsrohres in Berührung, so daß in den Schliff gelangende Chrom-Mengen leicht in die Vorlage hinein abgespült werden können. Praktisch tritt jedoch wegen der schon erfolgten Kondensation kein Chromylchlorid in den Schliff B ein. Das Einleitungsrohr ist so weit gewählt, daß im Bedarfsfalle ein kleines Thermometer eingeschoben werden kann. Das Thermometer soll dann in der Spitze des Einleitungsrohres ohne eingeklemmt zu werden, aufstehen und das etwas seitliche Gasaustrittsloch nicht bedecken. Dieses Loch soll einen Durchmesser von mindestens 1 mm haben, damit es nicht durch u. U. ausgeschiedene Kiesel säure oder kleine, im Gasstrom entstandene Krusten verstopft werden kann. — Das Ableitungsrohr muß so weit sein, daß die Analysenprobe bequem eingebracht werden kann. Geeignet für beide Rohre ist eine Innenweite von 9 mm. Für die Chrombestimmung in Chromeisenstein und in Stählen, deren Chromgehalt nicht mehr als  $\frac{1}{2}$  g Einwaage erforderlich macht, genügt ein Kolben von 100 cm<sup>3</sup> Inhalt<sup>18)</sup> mit einem Ableitungsrohr der in Abb. 3 gezeichneten Form. Für größere Stahleinwaagen benutzt man besser Kolben von 150 cm<sup>3</sup> Inhalt<sup>18)</sup>, deren Ableitungsrohr noch eine Kugel hat (Abb. 2), weil beim Auflösen einer größeren Stahlmenge im kleinen Kolben etwas von der Lösung, die bei heftiger Wasserstoffentwicklung stark

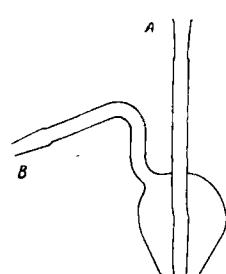


Abb. 3.  
100 cm<sup>3</sup>-Kolben  
ohne Kugel.

<sup>16)</sup> Vorschlag von E. Rupp, Ber. Pharm. Ges. 44, 57 [1934].

<sup>17)</sup> Erstmalig vorgeschlagen von Sivloboff, Ber. dtsh. chem. Ges. 19, 795 [1886]. Trotz mehrfacher Hinweise für und wider in der Literatur (mehrere Zitate bei Hellhauer, diese Ztschr. 37, 887 [1924]) ist diese angenehme und auch für viele quantitative Zwecke sehr günstige Art Siedeverzug zu vermeiden vielfach nicht bekannt. — Das Abspritzen des Siedestabes erfolgt wie bei jedem anderen Glasstab ohne Rücksicht auf die Aushöhlung am unteren Ende, aus der die schwere Lösung vollständig in das abtropfende Spülwasser läuft.

<sup>18)</sup> Destillierkolben und Peligot-Rohr müssen aus Jenaer Glas gefertigt sein. Die Kolben lassen sich bequem herstellen aus Kjeldahl-Kolben entsprechender Größe.

versprührt wird, in die Vorlage gelangen kann. Bei Verwendung des kleinen Kolbens muß in diesem Fall der Inhalt der Vorlage nach dem Auflösen des Stahls in den Kolben zurückgespült werden, bevor mit der eigentlichen Destillation begonnen wird. Der Kolben steht in einer durchlochten Asbestplatte, so daß nur die Spitze erhitzt wird.

An Schliff B schließt sich ein *Peligot-Rohr*<sup>18)</sup> an mit 3 Kugeln von je 100 cm<sup>3</sup> Inhalt, das in ein Gefäß mit Wasser eintaucht. Das *Peligot-Rohr* ist hinter dem ersten Schliff etwas nach unten ausgebucht, damit hier die Farbe des Kondensats dauernd beobachtet werden kann. Zum Abfangen von nicht kondensierten Chromylchlorid-Dämpfen ist auf das Ende des *Peligot-Rohres* ein mit feuchten Glasperlen gefülltes Röhrchen mittels Schliff aufgesetzt. Von diesem Röhrchen aus führt eine Schlauchverbindung zum Aspirator. Falls die Destillation nicht unter dem Abzug vorgenommen wird, müssen vor dem Aspirator noch eine Waschflasche mit Natronlauge zur Absorption des entweichenden Chlors und eine Sicherheitswaschflasche eingeschaltet werden.

Auf Schliff A wird das Tropfgefäß aufgesetzt; dessen Auslaufspitze soll so geformt sein, daß der Tropfenfall frei erfolgt und gut beobachtet werden kann. Der ungefettete Hahn ist nach *Wohl*<sup>19)</sup> für Feinregulierung eingerichtet. Der Luftstrom wird mit einem Schraubenquetschhahn reguliert unter Vorschaltung einer Waschflasche als Blasenzähler. Alle Schläife werden mit Phosphorsäure geschmiert.

Die Auflösung der Analysenprobe, die ungefähr 25 mg Chrom enthalten, jedoch nicht größer als 2 g sein soll, erfolgt auf verschiedene Weise, je nachdem ob Stahl, Ferrochrom oder Chromit analysiert werden sollen. Die Arbeitsbedingungen für die Destillation sind die gleichen in allen Fällen. Stahlspäne oder grob zerkleinertes Ferrochrom werden durch Öffnung B eingebracht und durch A 10 cm<sup>3</sup> Phosphorsäure (Dichte 1,3 = 84%) zugegeben. Ferrochrom wird durch Erwärmen in der Phosphorsäure allein vollständig gelöst<sup>20)</sup>. Zum Lösen der Stahlproben werden erst noch 10 cm<sup>3</sup> Überchlorsäure (60% ig) hinzugefügt. Das Auflösen erfolgt mit aufgesetztem Tropfgefäß und angeschlossenem Aspirator bei schwachem Luftstrom, der eben genügt, um Siedeverzug und Zurücksteigen der Lösung in das Einleitungsrohr zu vermeiden. Die gleiche Strömungsgeschwindigkeit wird auch für die Destillation angewandt<sup>21)</sup>. Nach vollständiger Auflösung wird die Überchlorsäuremenge auf 20 cm<sup>3</sup> erhöht und weiter erhitzt, bis die Temperatur auf 200° gestiegen ist oder die Farbe der Chromsäure oder des Permanganats aufgetreten ist<sup>22)</sup>. Im Zweifelsfalle genügen zur Probe wenige Tropfen konz. Salzsäure aus dem Tropfgefäß, die bei bereits eingetretener Oxydationswirkung starke Chromylchloriddämpfe im Kolben und im Überleitungsrohr hervorrufen müssen.

Chromeisenstein kommt gepulvert zur Anwendung<sup>23)</sup>. Das Einbringen erfolgt wieder durch Öffnung B, aber nicht direkt, sondern in einem kleinen Glaseimer<sup>24)</sup> von etwa 15 mm Länge und 5 mm Weite von nicht zu großer Wandstärke, in dem die Substanz auch eingewogen und durch Klopfen etwas befestigt wird, nachdem der Eimer selbst gewogen worden ist. Vor Einbringen des Eimerchens werden im Kolben 5 cm<sup>3</sup> Phosphorsäure und 5 cm<sup>3</sup> Überchlorsäure der angegebenen Konzentrationen so lange erhitzt, bis der größte Teil des Wassers abdestilliert ist und die Überchlorsäure eben beginnt, sich stürmisch zu zersetzen unter Bildung feiner gleichmäßiger Bläschen. Das so erhaltene Säuregemisch löst Chromeisenstein in wenigen Minuten vollständig auf. Nach Abkühlung läßt man durch Öffnung B den Glaseimer mit dem Boden voraus in den Kolben eingleiten. Dabei darf nichts aus dem Eimer herausfallen, bevor er in die Säure gefallen ist, weil nur die in der Säure befindlichen Teilchen vollständig aufgeschlossen werden und beim nachfolgenden Destillieren ein weiterer Aufschluß nur noch in geringem Umfang stattfindet. Nun läßt man bei kleiner Flamme langsam wieder ansieden und erhitzt bis zum Aufhören der Gasentwicklung<sup>25)</sup>. Die Lösung ist dann rein grün, und das Mineral hat sich vollständig gelöst. Sollten in Ausnahmefällen doch noch schwarze Teilchen danach zu erkennen sein, so müßte noch einmal Überchlorsäure zugegeben und in der gleichen Weise noch einmal erhitzt werden. Nach kurzem Abkühlen werden durch A 20 cm<sup>3</sup> Überchlorsäure (60% ig) zugegeben<sup>26)</sup> und das Chrom überdestilliert.

<sup>18)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 35, 3495 [1902].

<sup>19)</sup> Gut löslich sind Ferrochrome bis zu einem Kohlenstoffgehalt von etwa 2%. Nach C. F. Smith u. C. Getz (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 9, 378 [1937]) sollen auch hochgekohlte Ferrochrome von Phosphorsäure bei 250° in 8–10 min gelöst werden. Dies trifft jedoch nur zu für niedrig gekohlte Ferrochrome. Ferrochrom mit 9% Kohlenstoff löst sich nur in äußerst feingepulvertem Zustand und erst nach stundenlangem Erhitzen unter diesen Bedingungen restlos auf. Da sich Ferrochrome niedrigeren Kohlenstoffgehalten kaum pulvieren lassen, ist auch bei mittlerem Kohlenstoffgehalt (etwa 4% O) die saure Auflösung langwierig. Hier ist ein alkalisches Aufschluß angebracht, der besonders bei Anwendung von Salpeter- und Natriumperoxydgemisch als Oxydationsmittel sehr schnell gelingt. Natürlich kann in Sonderfällen, aus kompliziert zusammengesetzten, chromcarbidreichen Legierungen, auch nach vorherigem alkalischen Aufschluß nach der hier gegebenen Vorschrift das Chrom durch Destillation abgetrennt werden. Die Schmelzmittelmenge wird dann möglichst klein bemessen und kein Nitrat angewandt.

<sup>20)</sup> 2–3 Blasen/s in der vorgeschalteten Waschflasche.

<sup>21)</sup> Die Anwendung eines Thermometers ist nur in seltenen Fällen nötig.

<sup>22)</sup> Mittelfein genügt.

<sup>23)</sup> Mit flachem Boden zur Erleichterung des Einwiegens.

<sup>24)</sup> Zeitdauer 5–10 min.

<sup>25)</sup> Hierbei scheidet sich gallertartiges Kieselsäure im Kolben ab, die sich nach Beendigung der Destillation leicht herauslösen läßt mit verd. Flüssigkeits, die das Glas noch nicht merklich angreift. Dieses Ausspülten erfolgt am besten nach jeder Chromitanalyse, um ein Altern der Kieselsäure zu vermeiden.

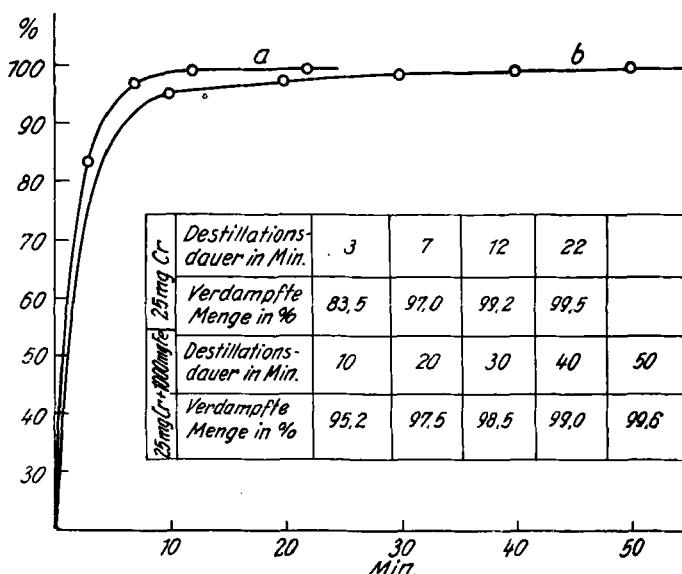


Abb. 4. Verflüchtigung von Chrom bei der Destillation.  
a = 25 mg Cr. b = 25 mg Cr + 1000 mg Fe.

Bei der Destillation soll die Überchlorsäure ruhig sieden<sup>27)</sup>, die konz. Salzsäure so zufließen, daß nur geringe Reduktion der Chromsäure erfolgt<sup>28)</sup>. Die Destillation wird so lange fortgesetzt, bis das Kondensat in der Ausbauchung des *Peligot-Rohres* oder an der Übergangsstelle vom Kolben zum *Peligot-Rohr* farblos geworden ist. Dann unterbricht man den Salzsäurezufluß und läßt einige Minuten kräftiger sieden, damit etwa an der Einschmelzstelle des Einleitungsrohres kondensierte Chromtrichloridlösung durch Überchlorsäure heruntergespült wird. Gleichzeitig ist dies die Probe, ob die Destillation beendet ist, denn wenn alles Chrom übergegangen ist, muß das Kondensat auch bei erneutem Zutropfen von Salzsäure farblos bleiben.

Die Hauptmenge des Chroms geht in etwa 5 min über. Um die letzten Chromreste überzutreiben, ist i. allg. mit einer Destillationsdauer von ungefähr  $\frac{1}{2}$  h zu rechnen.

Den Verlauf der Verflüchtigung von 25 mg Chrom und von 25 mg Chrom neben 1000 mg Eisen unter den angegebenen Arbeitsbedingungen zeigen die Analysen auf S. 412 sowie Abb. 4.

Das Kondensat wird übergespült in einen 500-cm<sup>3</sup>-*Kjeldahl*-Kolben, auf 200 cm<sup>3</sup> verdünnt und zur Vertreibung des Chlors 10 min unter Verwendung eines Siedestabes kräftig gekocht. Nach guter Kühlung wird kalte, konz. Natronlauge (etwa 30% ig) zunächst in unzureichender Menge zugegeben, so daß der Farbumschlag nach Chromat bzw. Chromit noch nicht auftritt. Dann wird gut gekühlt und weiter Natronlauge im Überschuß von 5–10 cm<sup>3</sup> nicht zu langsam zugegeben, so daß eine völlig blanke Chromat-Chromit-Lösung entsteht. Sollte bei der ersten, annähernden Neutralisation zuviel Natronlauge zugegeben worden sein, so daß der Farbumschlag in zu warmer<sup>29)</sup> Lösung erfolgt, die Lösung also nicht ganz blank ist, so ist mit einigen Tropfen Salzsäure (1:1) noch einmal anzusäuern. Das bei milder Temperatur entstandene Chromhydroxyd löst sich dann schon bei sehr geringem Säureüberschluß wieder auf, während in der Siedehitze gefälltes Chromhydroxyd erst mit einem beträchtlichen Säureüberschluß wieder klar gelöst werden kann<sup>30)</sup>. Zur klaren Chromat-Chromit-Lösung gibt man 1 Löffelchen ( $\frac{1}{2}$  g) Natriumperoxyd, erwärmt zunächst schwach, dann zum Sieden und läßt etwa 1 min kochen, gibt 1 g Kaliumjodid<sup>31)</sup> hinzu und kocht nach Abspülen des Kolbenhalses 10 min mit Siedestab. Nach guter Kühlung wird vorsichtig mit kalter Salzsäure (1:1) versetzt<sup>32)</sup>, so daß die Jodfarbe eben noch nicht auftritt, nochmals gut gekühlt, mit weiteren 25 cm<sup>3</sup> Salzsäure (1:1) angesäuert, unter Abspülen der Kolbenhalswandung überschichtend auf etwa 200 cm<sup>3</sup> aufgefüllt und nach 1 min (Stehen im Dunkeln) unter gutem Umschwenken im *Kjeldahl*-Kolben mit  $\frac{n}{25}$  Thiosulfatlösung titriert<sup>33)</sup>.

<sup>27)</sup> Spitze einer kleinen Bunsenflamme soll den Kolbenboden in einer Breite von etwa  $\frac{1}{4}$  cm berillen.

<sup>28)</sup> 8–10 Tropfen in der Minute bei einem Tropfendurchmesser von etwa 3 mm.

<sup>29)</sup> Neutralisationswärme.

<sup>30)</sup> Vgl. auch B. H. Perkins u. A. W. Thomas, Stiasny-Festschrift 1937, 307; Chem. Ztrbl. 1939, I, 55.

<sup>31)</sup> Vorteilhaft ist die Verwendung einer wässrigen Lösung, die 1 g Kaliumjodid in 5 cm<sup>3</sup> enthält. Durch Luftoxydation ausgechiedene kleine Jodmengen werden bei der Anwendung hier durch Wasserstoffsuperoxydreste reduziert.

<sup>32)</sup> Unter extremen Bedingungen (hoher Eisengehalt, kleines Flüssigkeitsvolumen, hohe Temperatur) können auch kleine Eisenmengen (0,1 mg) in die Vorlage gelangen. Störungen, die dadurch bei der Titration auftreten können, werden beseitigt durch Maskierung des Eisens durch Zugabe einer kleinen Menge (0,2 g) Ammoniumfluorid vor dem Ansäuern.

<sup>33)</sup> 10 g Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O/l (mit Zugatz von 0,2 g Natriumcarbonat und 3 g Borax/l).

Analysen.

Art der Analysenprobe	Zusammensetzung der Analyseprobe (Lsgg. in mg, Stähle in %*)	Chromgehalt (in %)	Gefundener Chromgehalt (in %)	Art der Analyseprobe	Zusammensetzung der Analyseprobe (Lsgg. in mg, Stähle in %*)	Chromgehalt (in %)	Gefundener Chromgehalt (in %)
Lösung .....	25,00 Cr	100,0	100,0	Schnelldrehstahl .....	0,08 O; 0,32 Mn; 0,25 Si; 0,015 P; 0,007 S; 23,50 W;	4,35	4,39; 4,39
Lösung .....	25,00 Cr + 1000 Fe	2,44	2,44; 2,43; 2,44; 2,45; 2,43; 2,44; 2,43; 2,43	Schnelldrehstahl .....	1,56 V; 0,49 Mo	4,10	4,07; 4,06
Lösung .....	100 V, O*	0,00	**)	Schnelldrehstahl .....	0,73 O; 0,28 Mn; 0,30 Si; 0,019 P; 0,007 S; 18,72 W; 1,63 V; 0,76 Mo; 10,90 Co	4,07†)	4,07; 4,06
Lösung .....	25,00 Cr + 750 Fe + 250 W	2,44	2,44	Schnelldrehstahl .....	gleicher Stahl + 50 mg Mo (= 10% der Einwaage)	4,64	4,67; 4,67
Lösung .....	25,00 Cr + 200 Fe + 200 Ni + 25 V + 25 W	5,26	5,28	Schnelldrehstahl .....	0,80 O; 0,30 Mn; 0,30 Si; 0,019 P; 0,026 S; 18,04 W; 1,67 V; 0,76 Mo; 15,22 Co	4,64	4,67; 4,67
Chromstahl .....	1,14 O; 0,06 Mn; 0,02 Si; 0,025 P; 0,025 S; 0,05 Cu; 0,012 As; 0,07 Ni; 0,015 Sn	1,96	2,03; 2,04; 2,02; 2,02	Ferrochrom .....	gleicher Stahl + 150 mg V (= 30% der Einwaage)	64,8	64,8; 64,7
Mangan-Chrom-Kupfer-Stahl .....	0,18 O; 0,90 Mn; 0,26 Si; 0,020 P; 0,028 S; 0,83 Cu	0,66	0,66; 0,67	Ferrochrom .....	2% Kohlenstoff	71,5	71,8
Chrom-Nickel-Stahl .....	0,30 O; 0,55 Mn; 0,30 Si; 4,25 Ni	1,23	1,30; 1,30	Chromesteinkern .....	9% Kohlenstoff†)	34,2	34,2; 34,3; 34,3
Chrom-Nickel-Molybdän-Stahl .....	0,55 O; 0,62 Mn; 0,42 Si; 1,72 Ni; 0,49 Mo	0,77	0,79; 0,80	Chromesteinkern .....	26,8	26,8; 26,8	
Schnelldrehstahl .....	0,74 O; 0,34 Mn; 0,42 Si; 0,015 P; 0,007 S; 12,33 W; 2,68 V; 0,10 Mo	4,36	4,40; 4,40	Chrom-Nickel-Widerstandsdräht .....	14,7	14,7; 14,7	

\* Die Analysenangaben der Stähle und Ferrochrom sind Werksanalysen nach den Vorschriften des Vereins deutscher Eisenhüttenleute. Die nach der hier beschriebenen Destillationsmethode gefundenen Chromwerte stimmen in manchen Fällen nicht ganz mit den nach anderen Analysemethoden gefundenen überein. Dies kann nur Ausdruck dafür sein, daß die nach der neuen Methode erzielte Genauigkeit größer ist als die Genauigkeit in Serienanalysen nach anderen Methoden.

\*\*) Im Destillat auch bei empfindlichster qualitativer Prüfung kein Vanadin nachweisbar.

†) Bezug auf die eingewogene Stahlmenge. ††) Vor Destillation alkalischer oxydierender Aufschluß.

Eingeg. 21. Mai 1940. [A. 66.]

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Münchener Chemische Gesellschaft.

Sitzung am 20. Juni 1940.

K. Clusius, München: Über den Volumensprung flüssiger Gase und ihre Schmelzkurven am Schmelzpunkt.

Während der Aufbau des gasförmigen und festen Zustandes im Prinzip erkannt ist, fehlt eine ähnlich einfache und einheitliche Auffassung für die Flüssigkeiten. Den Anstoß zu der neueren Entwicklung haben Überlegungen gegeben, die den Schmelzvorgang als den Übergang der Ordnung in die Unordnung kennzeichnen, wobei das Zusamenwirken vieler Einzelteilchen geeignet in Rechnung gestellt werden muß. Viele Daten, die für den Schmelzvorgang charakteristisch sind, wie z. B. der Volumensprung beim Schmelzen, sind aber gerade für die der theoretischen Berechnung gut zugänglichen Stoffe unzulänglich oder überhaupt nicht gemessen. In erster Linie handelt es sich dabei um die Edelgase und andere gasförmige Elemente und Verbindungen, die im festen Zustand nur durch van der Waalsche Kräfte zusammengehalten werden.

Hier hatte also die weitere Arbeit einzusetzen. Während das Volumen der Flüssigkeit leicht pyknometrisch ermittelt werden kann, ist das des Festkörpers ungleich schwieriger zu messen, denn die Verhältnisse liegen bei einem tiefstiedenden flüssigen Gas ganz anders als etwa bei einer festen Substanzprobe bei Zimmertemperatur. Ganz abgesehen von der Schwierigkeit, eine geeignete Füllflüssigkeit für ein festes Gas zu finden, entstehen auch systematische Fehler die Ergebnisse infolge der Bildung von Hohlräumen während des Erstarrens. Das Volumen des Festkörpers wird so stets zu klein gefunden. Frei von dieser Fehlerquelle ist eine indirekte Methode, die schon gelegentlich angewendet wurde. Man bestimmt dabei die Volumenänderung am Schmelzpunkt unmittelbar nach dem zweiten Hauptsatz aus der Neigung der Schmelzkurve, der Schmelzwärme und der Schmelztemperatur des Gases. Da die Volumenbestimmung der Flüssigkeit keine Schwierigkeiten macht, wird so auch das Volumen des Festkörpers am Schmelzpunkt genau erhalten.

Eine solche mit großer Präzision arbeitende Anordnung hat Vortr. gemeinsam mit K. Weigand geschaffen und die Gase A, Kr, X,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{D}$ ,  $\text{CD}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ , COS und  $\text{PH}_3$  untersucht<sup>1)</sup>. Dabei ergab sich der interessante Befund, daß für die Edelgase der Volumenquotient, d. h. der Bruch  $\frac{V_{\text{fest}}}{V_{\text{flüssig}}}$  sehr nahe gleich groß ist und zwischen 1,143 und 1,153 liegt. Dies besagte eindeutig, daß der Übergang vom festen in den flüssigen Zustand bei den Edelgasen, die sämtlich im kubischflächenzentrierten Gitter kristallisieren, durch dieselbe prozentuale Gitterweitung bewirkt wird. Kleinere Volumenquotienten treten bei den übrigen untersuchten Gasen auf und müssen durch sterische Faktoren und Assoziationseffekte gedeutet werden. Größere Volumenquotienten als bei den Edelgasen sind sehr selten; das interessanteste Beispiel ist dafür das Kohlendioxyd, das einen Wert von 1,25 aufweist. Der abnormal große Wert kommt dadurch zustande, daß das stäbchenförmige  $\text{CO}_2$ -Molekül starke Abweichungen von der Kugelgestalt zeigt und beim Übergang vom festen in den flüssigen Zustand gleichzeitig zur behinderten Rotation übergeht. Dadurch ist der Platzbedarf in der Flüssigkeit sehr viel größer als im Festkörper.

<sup>1)</sup> Z. physik. Chem. Abt. B 46, 1 [1940].

Ferner zeigt sich ein weitgehender Parallelismus zwischen Schmelzentropie und der Größe des Volumensprungs für verschiedene Gase und Metalle. Dieser Zusammenhang kann kein Zufall sein; er wird qualitativ schon dadurch plausibel, daß der Volumensprung eine Zunahme der potentiellen und bis zu einem gewissen Grade auch kinetischen Energie bedeutet, die eben in der Schmelzwärme, bzw. Schmelzentropie, ihren Ausdruck findet.

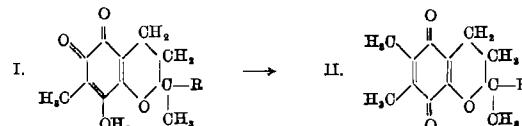
### Göttinger Chemische Gesellschaft.

228. Sitzung am 11. Juli 1940.

Dr. W. John, Göttingen: Die Oxydationsprodukte der Tokopherole.

In erster Stufe werden die Tokopherole durch eine Anzahl milder Oxydationsmittel zu p-Chinonen oxydiert. Erörtert wird die Möglichkeit der Bedeutung der Tokopherylcchinone im biologischen Wirkungsmechanismus der Vitamin-E-Faktoren. Die durchgeföhrten Tierversuche lassen eine Wirksamkeit des  $\alpha$ -Tokopherylcchinons in Dosen bis zu 20 g nicht erkennen in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Firma E. Merck, Darmstadt, wie auch denjenigen von Karrer. Ungeklärt bleibt der wiederholte Befund von Evans u. Emerson, die eine Wirksamkeit des  $\alpha$ -Tokopherylcchinons schon in Dosen von 3—4 mg feststellen.

Bei weiterer Oxydation der Tokopherole entstehen rote Oxydationsprodukte, über die Vortr. schon vor 3 Jahren berichtet hat, die dann etwa 2 Jahre später davon unabhängig Furter u. Meyer neu aufgefunden und zur quantitativen Bestimmung der Tokopherole verwendet haben. Die Konstitution der roten Produkte wurde an einfachen Modellsubstanzen studiert. ( $\text{R} = \text{H}$  oder  $=\text{CH}_3$ ; in den Tokopherolen  $\text{R} = \text{C}_{18}\text{H}_{35}$ ). Karrer formulierte die roten Produkte als p-Chinon II.



Eine solche Formel erlaubt wohl eine Deutung des Reaktionsmechanismus und wurde daher vom Vortr. zunächst auch zur Formulierung seiner experimentellen Ergebnisse verwendet<sup>2)</sup>. Bald ergaben sich jedoch Bedenken gegen die Karrersche Formel, die auch von L. J. Smith<sup>3)</sup> erhoben wurden und die diesen veranlaßten, die roten Oxydationsprodukte als o-Chinone I zu formulieren. Die Smithsche Formulierung, die durch die Reaktion mit o-Phenyldiamin nicht genügend bewiesen ist, wird weiter gestützt durch einen Vergleich der UV-Spektren mit bekannten o-Chinonen. Es gelingt ferner, die roten Stoffe zu gelben Chinonen zu isomerisieren, die alle Eigenschaften eines p-Chinons besitzen und denen die Formel II zukommt. Damit ist die Konstitution von 3 nacheinander entstehenden Oxydationsprodukten der Tokopherole aufgeklärt.

Dr. E. Wicke: Untersuchungen über die Sorption an porösen Stoffen.

Es wird ein Überblick über die wirtschaftliche Bedeutung und den gegenwärtigen Stand der Adsorptionstechnik gegeben, unter besonderer Berücksichtigung der aktiven Kohle. Die Herstellung und die Hohlraumverhältnisse dieses Adsorbens werden skizziert.

<sup>1)</sup> Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 281, 24 [1939].  
<sup>2)</sup> J. Amer. Chem. Soc. 61, 2424 [1939].