

Fortschritte in der Mikrochemie*)

II. Mikroanalytische Prüfverfahren zur Untersuchung von Eisen und Stahl**)

Bestimmung von Kohlenstoff, Eisen, Silicium, Mangan, Phosphor, Schwefel, Aluminium, Stickstoff, Chrom, Nickel, Molybdän, Wolfram, Titan, Vanadin und ihre Trennung

Von Dr. P. KLINGER, Dr. W. KOCH und Dr. G. BLASCHCZYK

Mitteilung aus den Chemischen Laboratorien der Firma Fried. Krupp A.-G. in Essen

Die Anwendung mikroanalytischer Prüfverfahren bei der Untersuchung von Fertigerzeugnissen und Einsatzstoffen der Eisen- und Stahlindustrie tritt in keiner Weise in Wettbewerb zu den üblichen Stahlanalysenverfahren. Da mikroanalytische Untersuchungen stets ein äußerstes Maß an Sorgfalt erfordern, sind sie zumeist zeitraubender als die üblichen makroanalytischen Verfahren, und schon aus diesem Grunde ist ihre Anwendung immer da unzweckmäßig, wo sie nicht erforderlich ist, d. h., wenn genügende Mengen des Probegutes zur Verfügung stehen. Der Versuch, das Aufgabengebiet der Mikroanalyse bei Metalluntersuchungen zu erweitern, wurde vor einigen Jahren schon von C. Benedicks u. R. Treje¹⁾, M. A. Leroy²⁾ und später umfassender von P. Klinger³⁾ unternommen. Es sei hier kurz zusammengefaßt.

Häufig wird eine Analyse von einem bereits fertiggestellten Werkstück gewünscht, wobei das Werkstück möglichst unbeschädigt bleiben muß. Hierbei müssen einige Feilspäne zur Analyse ausreichen. Auch wird häufig die Forderung gestellt, Analysen von einzelnen, auffallend veränderten Stellen von in Betrieb befindlichen oder gewesenen Werkstücken durchzuführen, um den Vorgang, der zu diesen Veränderungen geführt hat, zu klären. Derartige Untersuchungen können bei der Beratung von Kunden und bei der Feststellung der Eignung bestimmter Stahlsorten zu besonderen Zwecken von Bedeutung sein. Die hierbei zur Verfügung stehenden Stoffmengen sind sehr unterschiedlich und betragen vielfach nur einige Milligramm. Als Sonderfälle dieser Art sei hier auf die verschiedensten Arten von Zunderbildungen hingewiesen. Es gelingt mit Hilfe der Mikroanalyse in vielen Fällen, verschiedene Schichten eines Zunders, bei Anwendung geeigneter Probenahme oder Ablöseverfahren, getrennt zu analysieren und gegebenenfalls solche Stoffe festzustellen, die durch Nebenreaktion an der Zunderbildung beteiligt sind. Weiterhin besteht oft die Notwendigkeit, Sandsteifen und einzelne grobe Einschlüsse, die aus feuerfesten Stoffen oder Schlacke bestehen oder auch durch Zusammenballung von Desoxydationsprodukten entstehen können, zu untersuchen. Solche Einschlüsse oder auch andere Fremdkörper, die zumeist die Qualität des Stahles beeinträchtigen, geben zu Beanstandungen Anlaß. Es ist daher wichtig, ihre Herkunft durch eine Analyse zu klären. Auch zur Feststellung örtlich starker Materialseigerungen stehen meist nur geringe Mengen zur Verfügung. Außer den Seigerungen im üblichen Sinne sei hierbei auch auf die an den Übergangsflächen der Schweißnähte mit dem Grundwerkstoff auftretenden Schichten verschiedener Zusammensetzung hingewiesen, deren Kenntnis für die Haltbarkeit der Schweißnaht von Bedeutung ist. Eine besondere Art von analytischen Bestimmungen im Stahl soll hier unter dem Namen „Oberflächenuntersuchungen“ zusammengefaßt werden. Derartige Untersuchungen sind von Bedeutung, wenn Grundmaterial und Oberfläche verschiedene Zusammensetzung aufweisen, wie z. B. bei Nitrierungen, Zementierungen usw. Der Begriff Oberfläche bezeichnet hierbei nicht nur die Außenhaut, sondern auch die darunterliegenden Schichten, soweit sie sich in ihrer Zusammensetzung noch vom Grundmaterial unterscheiden. Diese Veränderungen können sowohl bei der Bearbeitung eines Werkstückes als auch

bei dessen Benutzung gewollt oder ungewollt eingetreten sein. Zu erwähnen sind hier weiterhin die Bestimmungen kleiner Oxydeinschlüsse, deren einwandfreie Untersuchung auf Zusammensetzung und Menge nach einer Isolierung nur auf mikroanalytischem Wege durchgeführt werden kann. Als weiteres Gebiet muß die Analyse isolierter Sulfide, Nitride, sowie die Analyse isolierter Carbide in Stählen genannt werden. Ebenso lassen sich gelegentlich in den Korngrenzen eingebettete Stoffe mit Hilfe geeigneter Verfahren und anschließender mikroanalytischer Auswertung der erhaltenen Korngrenzenbestandteile oder deren Lösungen erkennen.

Abschließend sei gesagt, daß der Anwendungsbereich, d. h. die Zahl der Anwendungsgebiete, die noch erheblich erweitert werden kann und sich fast auf alle Gebiete der metallurgischen Forschung erstreckt, wesentlich von der erreichbaren analytischen Empfindlichkeit abhängt. Ist eine analytische Untersuchung mit einer Stoffmenge von 100 mg durchzuführen, so kann ein solches Verfahren nur da angewandt werden, wo diese oder eine größere Menge zur Verfügung steht bzw. durch Isolierung oder geeignete Probenahme gewonnen werden kann. Gelingt es, die gleiche Untersuchung mit 10 mg durchzuführen, so erweitert sich dementsprechend der Anwendungsbereich eines solchen Verfahrens um alle die Fälle, bei denen eine Stoffmenge zwischen 10 und 100 mg verfügbar ist.

Die Schwierigkeiten bei der Ausführung mikroanalytischer quantitativer Untersuchungen steigt mit abnehmender Menge des zu untersuchenden Probegutes erheblich an und wird bei einigen Stoffen, wie z. B. bei Kohlenstoff, mit 10 mg so groß, daß derartige Analysen nicht immer durchführbar sind. Bei vielen Prüfungen genügt bereits die Untersuchung eines Bestandteiles, um das Untersuchungsergebnis sicherzustellen. Reicht zu seiner Feststellung die Bestimmung nur eines Bestandteiles nicht aus, sondern müssen mehrere Stoffe nebeneinander bestimmt werden, oder ist gar eine Vollanalyse erforderlich, so steigen die Schwierigkeiten weiterhin. Die Bestimmung verschiedener Bestandteile nebeneinander ist beim heutigen Stand der Mikroanalyse mit einer Einwaage nicht in allen Fällen durchführbar. So kann neben einer verbrennungsanalytischen Kohlenstoffbestimmung bislang keine andere Bestimmung durchgeführt werden. Ähnliche Fälle ergeben sich auch bei manchen anderen Elementen. In diesen Fällen sind mehrere Einwaagen erforderlich, was eine größere Menge an Probegut bedingt und somit den Anwendungsbereich einschränkt.

Auf Grund obiger Gesichtspunkte ist es daher wichtig, je nach der zur Verfügung stehenden Menge und der mit geringster Mühe erreichbaren Empfindlichkeit das im Einzelfalle anzuwendende Verfahren auszuwählen. Es ist weiterhin zu beachten, daß, falls eben möglich, auch bei Anwendung der Mikroanalyse die Bestimmungen doppelt durchgeführt werden sollen. Hat man die Wahl zwischen einem empfindlicheren Verfahren, das man doppelt durchführen kann, und einem weniger empfindlichen, das mit der gleichen Materialmenge nur einmal durchgeführt werden kann, so ist das empfindlichere Verfahren vorzuziehen.

Auf Grund vorliegender mehrjähriger Erfahrungen mit mikroanalytischen Prüfverfahren ist die Durchführung der Analyse mit etwa 10—20 mg Probegut, die den meisten Anforderungen gerecht wird, anzustreben. Für eine Reihe von Stahlbegleitelementen sind derartig hochempfindliche Be-

*) Beitrag I dieser Reihe: Roth, „Quantitative organische Mikroanalyse“ s. diese Ztschr. 53, 441 [1940].

**) Erscheint gleichzeitig in Techn. Mitt. Krupp, Forschungsber. 3, 255 [1940].

1) Rev. Métallurgie 33, 203 [1936].

2) Ebenda 35, 104 [1938].

3) Techn. Mitt. Krupp, Forschungsber. 1, 33 [1938].

stimmungsverfahren bereits beschrieben worden. Erwähnt seien hier die mikro- bzw. halbmikroanalytischen Bestimmungsverfahren für Eisen, Mangan, Phosphor, Schwefel, Chrom, Wolfram, Aluminium, die auf die erforderliche Empfindlichkeit gebracht werden können, sowie einige photometrische Bestimmungen, die zwar bisher



Abb. 1. Probenahme mittels einer Zahnbohrmaschine.

nicht als mikroanalytische Verfahren bekannt sind, jedoch eine ausreichend hohe Empfindlichkeit erreichen, um bei entsprechend abgeänderter Arbeitsweise ebenfalls zur mikrochemischen Analyse verwandt zu werden, wie z. B. die Bestimmungen von Molybdän, Nickel, Silicium und Titan. Durch besonders empfindliche Absorptionsmessung unter Zuhilfenahme von Mikroküvetten können vielfach auch weniger starke Farbreaktionen, wie z. B. die mit Wasserstoffsperoxyd erzielten Färbungen des Vanadins und Titans, noch ausreichend empfindlich gemessen werden. Weiterhin gibt es eine Reihe von polarographischen Bestimmungen der Stahlbegleitelemente, die bisher nicht zur Mikroanalyse verwandt wurden, mit denen man jedoch in gewissen Fällen ebenfalls die anzustrebende Empfindlichkeit⁴⁾ erreichen kann.

Die Probeentnahme stößt bei den Problemen, die eine Mikroanalyse bedingen, meist auf erhebliche Schwierigkeiten. Es gilt z. B. oftmals, einzelne kleine nichtmetallische oder fremdmetallische Einschlüsse aus einem Werkstück so zu entnehmen, daß von dem Grundmetall nichts mit in die Probe gelangt, oder aber es sind Oberflächen eines Werkstückes an bestimmten Stellen in vorgeschriebener Tiefe, oft sogar in mehreren Schichten, zu untersuchen. In wieder anderen Fällen müssen Beläge, deren Herkunft unbekannt ist, auf Werkstücken oder gar an in Betrieb befindlichen Maschinen oder Öfen entnommen und der Untersuchung zugeführt werden. Zu allen diesen Zwecken haben sich einige Gerätschaften bzw. Arbeitsweisen als zweckdienlich erwiesen.

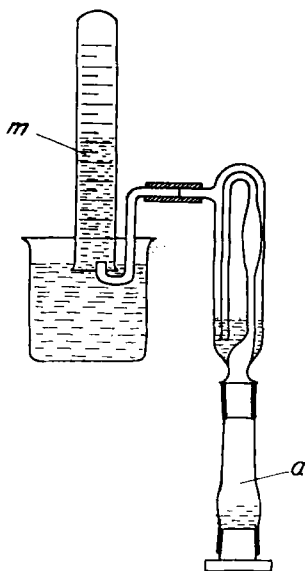


Abb. 1 a. Ablösen von Oberflächen in verschiedenen Schichttiefen.

Handelt es sich um eine mechanische Entnahme kleiner Teilchen oder Beläge, so hilft in vielen Fällen eine elektrische Zahnbohrmaschine mit Fußbedienung (Abb. 1), wie sie von P. Klinger⁵⁾ beschrieben wurde. Man betrachtet hierbei das Objekt mit einer Lupe und ist durch geschickte Ausnutzung der dem Zahnarzt zur Verfügung stehenden recht vielseitig gestalteten Bohrer und Fräser in den meisten Fällen in der Lage, das gewünschte Material zu isolieren. Handelt es sich um eine unmagnetische Phase und ist das Grundmaterial magnetisch, so empfiehlt sich eine anschließende magnetische Abtrennung u. U. an-

wesender kleiner Mengen des Grundmaterials. Für sehr harte Materialien werden Bohrer aus Hartmetall verwandt. Die Probenahme geschieht zweckmäßig auf einem mit einer schwarzen Glasplatte belegten Tisch, da auf einer solchen Fläche selbst feinste Teilchen, die bei der Entnahme fort-springen, zu sehen sind.

Zur Untersuchung von Oberflächenelementen in bestimmter Schichttiefe eignet sich, wenn eine mechanische Abnahme des Oberflächenelementes nicht möglich ist, das von Klinger u. Koch⁶⁾ angegebene Verfahren der direkten Ablösung der Oberfläche, wobei vorausgesetzt wird, daß die Oberfläche sich gleichmäßig ablöst. Die hierzu entworfene Vorrichtung ist gegenüber der früher beschriebenen Vorrichtung etwas abgeändert und entspricht jetzt der Abb. 1a.

Lassen sich kleinere nicht metallische Einschlüsse, Größenordnung 0,1 mm, nicht mehr in der zuvor angegebenen Weise isolieren, so gelingt es in fast allen Fällen, durch elektrolytische Isolierung derartige Einschlüsse zu erfassen. Als Isolierungsverfahren wird zweckmäßig das von Klinger u. Koch⁶⁾ zur Isolierung von Oxyd- und Sulfidrückständen im Stahl ausgearbeitete Verfahren angewandt. Befinden sich im erhaltenen Isolierungsrückstand derartige größere Einschlüsse, so können sie mit Lupe und Pinzette isoliert und getrennt untersucht werden. An Abb. 2 ist ein solcher durch Elektrolyse freigelegter Einschuß zu sehen.

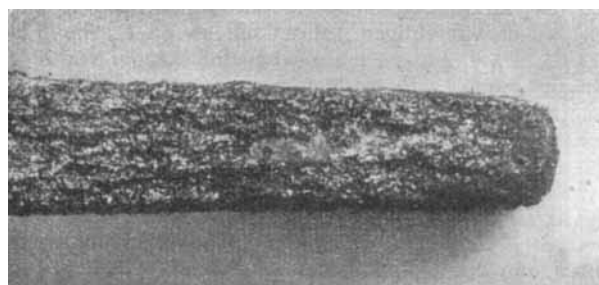


Abb. 2. Isolierung eines Einschlusses im Stahl auf elektrolytischem Wege.

Bestimmungsverfahren.

Der vorliegende Bericht enthält zunächst Arbeitsvorschriften für die quantitative Bestimmung der Elemente Kohlenstoff, Eisen, Silicium, Mangan, Phosphor, Schwefel, Aluminium, Chrom, Nickel, Molybdän, Wolfram, Titan und Vanadin im Stahl oder in ähnlich zusammengesetzten Stoffen nach Möglichkeit für eine Einwaage von 10 mg. Im Anschluß daran werden die Wege, die zur gleichzeitigen Bestimmung mehrerer Bestandteile aus einer Einwaage beschritten werden können, besprochen.

In einigen Fällen wurden Stoffe, von denen größere Mengen verfügbar waren, zur Überprüfung der Ergebnisse des Mikroverfahrens nebeneinander mikro- und makroanalytisch untersucht. Die Ergebnisse sind in den Tabellen zusammengestellt.

Auf die bei den Untersuchungen verwandten Apparaturen, wie Photometer und Colorimeter mit Mikroküvetten und Mikrotauchbechern, die Mikrowaagen und Mikrobüretten, kann, soweit sie nicht in den Arbeitsvorschriften beschrieben sind, hier nicht näher eingegangen werden.

Kohlenstoff.

Das übliche Verfahren zur Bestimmung des Kohlenstoffs ist seine Verbrennung zu Kohlendioxyd, das dann sowohl gravimetrisch als auch volumetrisch bestimmt werden kann, wie es zuletzt zusammenfassend in den Berichten 36 und 43 des Chemikerausschusses des VDEh⁷⁾ eingehend bearbeitet worden ist. Da der Kohlenstoff selbst bei geringen Gehalten große Bedeutung für die Güte und Eigenschaft der Stähle und Einsatzmaterialien besitzt, bestehen für eine Mikro- bzw. Halbmikrokohlenstoffbestimmung viele Anwendungsmöglichkeiten. Genannt seien hier die Verfolgung von Auf- und Entkohlungsvorgängen, insbes. in Oberflächen und die Untersuchung von isolierten Carbid- und anderen Gefügebestand-

⁴⁾ Unter Empfindlichkeit wird diejenige geringste Menge eines zu bestimmenden Stoffes verstanden, die unter den gewählten Bedingungen so bestimmt werden kann, daß der analytische Fehler 10% der bestimmten Menge nicht übersteigt.

⁵⁾ Techn. Mitt. Krupp 5, 61 [1937]; Arch. Eisenhüttenwes. 10, 463 [1936/37].

⁶⁾ Techn. Mitt. Krupp, Forschungsber. 1, 49 [1938]; Arch. Eisenhüttenwes. 11, 569 [1937/38].

⁷⁾ H. J. van Royen u. E. Schiffer: Ber. d. Chemikerausschusses des VDEh Nr. 36 [1922] und Nr. 43 [1925]. Stahl u. Eisen 44, 303 [1924]; 46, 401 [1926].

teilen, Arbeiten, bei denen zuweilen nur geringe Stahlmengen zur Verfügung stehen. Ein anderes Anwendungsgebiet ist dann noch die Untersuchung geringer Kohlenstoffgehalte (unter 0,1%), vor allem bei schwer verbrennlichen Substanzen, wie etwa Ferrochrom oder chromhaltigen Stählen.

Zu den ersten durchgeführten Versuchen wurde eine Apparatur gewählt, die im Aufbau der des Makroverfahrens entsprach, nur daß sie geringere Abmessungen aufwies. Als Waage diente eine Mikrowaage der Firma F. W. Kuhlmann, Hamburg. Da diese nur eine Maximalbelastung von etwa 10 g zuließ, mußten die Absorptionsröhrchen entsprechend klein gehalten werden. Es zeigten sich bei diesen Untersuchungen starke Unregelmäßigkeiten der Ergebnisse, da zur restlosen Verbrennung ein so schneller Sauerstoffstrom durch die Apparatur geleitet werden mußte, daß die Schichthöhe des Absorptionsmittels zur vollständigen Absorption des Kohlendioxyds nicht ausreichte. Da die absorbierende Schicht im Röhrchen

paratur und ohne Unterbrechung des Sauerstoffstromes in den Verbrennungsraum einschiebt.

Eine Abänderung erfuhr weiterhin die Beschickung der Absorptionsröhrchen. An Stelle des Phosphorpentoxyds wird wasserfreies Magnesiumperchlorat verwendet. Da bei dem geringen Querschnitt des Absorptionsrohres nur eine kleine Oberfläche zur Absorption des bei der Neutralisation der Kohlensäure gebildeten Wassers zur Verfügung stand, kam es häufig vor, daß die Oberfläche der Phosphorpentoxydschicht gasundurchlässig wurde und so zur Unterbrechung schon im Gang befindlicher Analysen zwang. Außerdem wurden die Absorptionsrohre häufig vorzeitig unbrauchbar. Die Absorptionskraft des wasserfreien Magnesiumperchlorats ist für Wasser ausreichend groß und vermeidet die eben geschilderten Nachteile des Phosphorpentoxyds, da die körnige Struktur bei der Aufnahme von Wasser erhalten bleibt, so daß man die Absorptionsröhrchen erheblich länger verwenden kann.

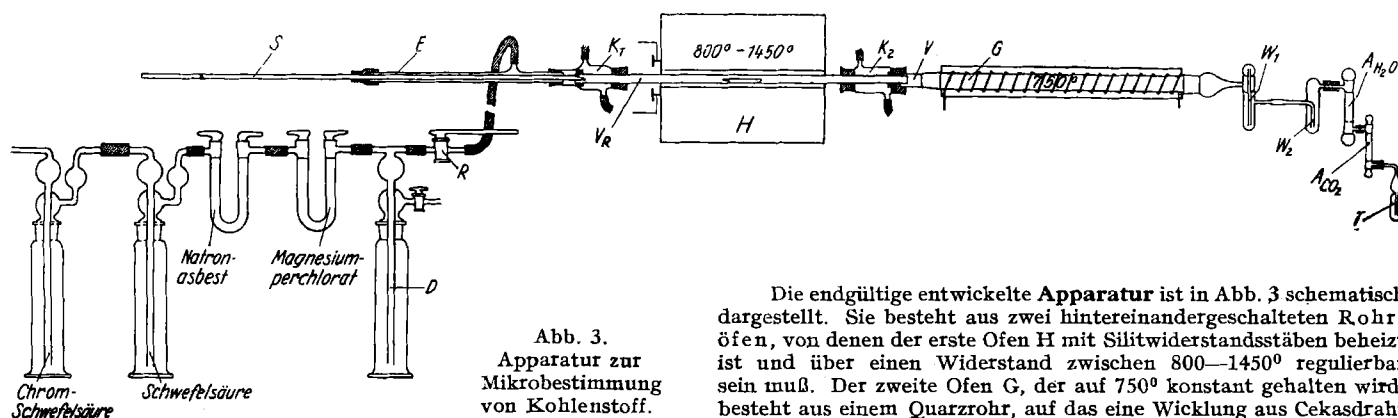


Abb. 3.
Apparatur zur
Mikrobestimmung
von Kohlenstoff.

nicht beliebig gesteigert werden konnte, blieb nur die Möglichkeit, im langsamen Sauerstoffstrom zu verbrennen, wobei dann allerdings durch Sauerstoffmangel die Verbrennung zunächst unvollständig blieb und der Kohlenstoff teilweise nur bis zum Kohlenmonoxyd verbrannt wurde, das dann in einem weiteren Verbrennungsgang zusätzlich oxydiert werden mußte. Es wurde zu diesem Zweck, wie das auch früher schon bei der Makroanalyse vorgeschlagen wurde und bei den organischen Analysen üblich ist, ein Kupferoxydrohrofen zwischen Verbrennungsofen und Absorptionseinrichtung eingeschaltet. Hierbei ist zu bemerken, daß nur vollkommen alkalifreies Kupferoxyd verwandt werden darf, da sonst von dieser Kupferoxydschicht sehr leicht Kohlendioxyd aufgenommen wird, das nur schwer wieder abgegeben wird⁹⁾. Dieser Fehler übersteigt das für eine Mikroanalyse zulässige Maß.

Noch auf einen anderen Umstand zwang der langsame Sauerstoffstrom Rücksicht zu nehmen, nämlich auf die möglichste Vermeidung von totem Raum in der gesamten Apparatur, um den Zeitbedarf für eine Analyse erträglich zu halten. Aus diesem Grunde mußte das Verbrennungsrohr möglichst kurz gehalten werden, wodurch aber wiederum die Enden des Rohres stark erwärmt wurden und die Möglichkeit bestand, daß von den an den Enden erforderlichen Gummistopfen kohlenstoffhaltige Gase abgegeben wurden, die zu Verfälschungen der Analysenwerte Anlaß geben mußten. Es war deshalb eine Kühlung mit Hilfe zweier Wasserkühler, die auf Anfang und Ende des Verbrennungsrohres aufgesetzt werden, notwendig.

Als weitere Fehlerquelle erwies sich die übliche Art, die Schiffchen bei geöffnetem Ofen in den Verbrennungsraum einzuschieben und dann erst das Verbrennungsrohr zu schließen. Es wurden so häufig, vor allem bei der Verbrennung hoch kohlenstoffhaltiger Stoffe, zu niedrige Werte erhalten, da schon während des Einbringens des Schiffchens in das Verbrennungsrohr Kohlenstoff verbrannte und die Kohlensäure nach rückwärts aus dem Rohr entweichen konnte. Zur Vermeidung dieses Fehlers wurde eine aus Quarz angefertigte Vorrichtung zum Einschieben des beschickten Schiffchens angebracht, mit der man das Schiffchen bei geschlossener Ap-

Die endgültige entwickelte Apparatur ist in Abb. 3 schematisch dargestellt. Sie besteht aus zwei hintereinandergeschalteten Rohrofen, von denen der erste Ofen H mit Siliciumdioxidstäben beheizt ist und über einen Widerstand zwischen 800—1450° regulierbar sein muß. Der zweite Ofen G, der auf 750° konstant gehalten wird, besteht aus einem Quarzrohr, auf das eine Wicklung aus Cekasdraht aufgebracht ist. Er dient zur Aufnahme des Kupferoxyds. Das Verbrennungsrohr Vr besteht aus hochfeuerfestem Porzellan oder K 60-Masse der Staatl. Porzellanmanufaktur, die beide bei der Spitztemperatur von 1450° noch mechanisch haltbar und gasdicht sind. Die Maße des Rohres sind 500 mm Länge und 10 mm innerer Durchmesser; die Wandstärke beträgt 2 mm. Die Enden des Verbrennungsrohres sind mit zwei Wasserkühlern K₁ und K₂, aus Quarz versehen, die mittels Asbest und Gummistopfen auf dem Verbrennungsrohr befestigt sind. Das Verbrennungsrohr Vr ist über einen Vorstoß V durch Schliff gasdicht mit dem Kupferoxydrohr G verbunden. Die Maße des Quarzrohres sind 500 mm Länge (einschließlich Schliffe) und 10 mm innerer Durchmesser. Die Schliffhöhe beträgt je ~50 mm. Mit Schliff schließen sich an das Quarzrohr zwei Waschflaschen W₁ und W₂, an. W₁ ist mit Chrom-Schwefelsäure, W₂ mit konz. Schwefelsäure gefüllt. Beide sind untereinander ebenfalls wieder mit Schliff verbunden. An Waschflasche W₂ schließt sich ein Blasenähler T, der mit Schwefelsäure gefüllt ist und zur Überwachung des Sauerstoffstromes dient. Als Absorptionsröhrchen A_{CO₂} sind zwei verschiedene Muster vorgesehen. Das größere Röhrchen hat eine Länge von 80 mm und einen Durchmesser von 16 mm und wiegt gefüllt etwa 20 g. Es wird auf der Halbmikrowaage gewogen. Das kleinere Röhrchen ist halb so lang, hat etwa 4 mm lichte Weite, ist besonders dünnwandig und wiegt gefüllt 4—6 g. Dieses wird zur Wägung auf der Mikrowaage verwandt. In der Waage werden die Röhrchen mit einem Platinhäkchen aufgehängt. Vor dem Ofen H befindet sich noch die Einschiebevorrichtung. Sie besteht aus dem T-Rohr E und dem Schieber S aus Quarz, der mit Hilfe eines dichtschießenden Gummischlauches mit dem T-Stück verbunden ist. Dabei muß der Schieber S so lang sein, daß man das Schiffchen in den Verbrennungsraum, d. h. also bis zur Mitte des Rohres Vr vorschieben kann. Die Spitze des Schiebers ist etwas gestaucht und einseitig flach abgeschliffen und wird beim Einführen des Schiffchens unter dessen Öse geschoben. Man verhindert so, daß das Schiffchen während des Einschiebens umkippt. Das T-Rohr wird mittels Gummistopfen und einer Verlängerung des Kühlers K₁ mit dem Verbrennungsrohr Vr verbunden. Der Sauerstoffstrom wird, bevor er durch die Einschiebevorrichtung in den Verbrennungsofen eintritt, noch durch eine Reinigungseinrichtung geschickt. Diese besteht aus zwei Waschflaschen üblicher Größe, von denen die erste mit Chrom-Schwefelsäure und die zweite mit konz. Schwefelsäure gefüllt ist, zwei mit Natronasbest und Magnesiumperchlorat gefüllten U-Röhren und aus einem Überdruckausgleichsgefäß D. Als Schiffchen dient eine starkscherbige Sonderanfertigung der Firma Haldenwanger aus Pythagorasmasse mit den Maßen 90 × 85 × 8 mm.

⁹⁾ J. Lindner: Mikroanalytische Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs mit grundlegender Behandlung der Fehlerquellen in der Elementaranalyse. Berlin 1935, Verlag Chemie G. m. b. H., S. 106.

Arbeitsweise. Je nach der zur Verfügung stehenden Menge des Probegutes bzw. nach dem zu erwartenden Kohlenstoffgehalt werden zwischen 10 und 500 mg fein zerkleinerten Probegutes (bei Ferrochrom und Stählen mit Gehalten an Kohlenstoff in der Größenordnung von 0,05 % und darunter kann die Einwaage bis auf 1 g steigen) in das Schiffchen eingewogen, das zuvor bei 1000°–1200° im Sauerstoffstrom ausgeglüht worden ist. Zur Beschleunigung der Verbrennung setzt man Mennige und Kupfer zu, u. zw. je 100 mg bei einer Einwaage von 10–100 mg, bei größerer Einwaage werden je 500 mg Zuschlag genommen. Die Einwaage der Probe selbst wird auf der Halbmikrowaage vorgenommen, u. zw. im Schiffchen, um Fehler durch Zerstäuben beim Umfüllen zu vermeiden. Der Zuschlag wird zuvor mehrmals unter den gleichen Bedingungen wie bei der Verbrennung auf seinen Blindwert untersucht. Der Blindwert bei verschiedenen großen Zuschlagsmengen muß für jede Zuschlagsmenge besonders ermittelt und darf nicht errechnet werden.

Die Apparatur wird nun zur Verbrennung vorbereitet. Zu diesem Zweck werden beide Öfen angeheizt und ein langsamer Sauerstoffstrom von etwa 1–2 Blasen in der Sekunde durch die Apparatur geleitet. Dabei wird die Temperatur des Ofens H der Art des zu verbrennenden Gutes angepaßt. Bei unlegiertem Stahl sind 1150–1200°, bei hochchromlegiertem 1400–1450° notwendig. Bei Carbidrückständen genügen meistens schon 1000–1100°. Man wird nach Möglichkeit die niedrigste Temperatur einstellen, da die Lebensdauer der Röhre maßgeblich von diesem Umstand beeinflußt wird. Hat der Ofen die notwendige Temperatur erreicht, so wird das Absorptionsröhrchen Ag_2O zwischen Röhrchen As_2O_3 und Blasenähler eingeschaltet, wobei man dafür sorgt, daß das gut mit fettfreiem Wildleder gereinigte Röhrchen nicht mit der Hand angefaßt wird. Man öffnet zuerst den Stopfen nach der Ofenseite, dann den anderen und läßt nun 30–35 min Sauerstoff durch die Apparatur streichen. Dann schließt man das Absorptionsröhrchen wieder mit dem dem Ofen zugewandten Stopfen zuerst, um stets möglichst gleiche Druckverhältnisse in dem Absorptionsrohr zu haben, und nimmt es unter den gleichen Vorsichtsmaßregeln bezüglich des Anfassens wie vorher ab. Das Innere des Ein- und Ausleitungsrohres des Absorptionsröhrchens wird vorsichtig mit Watte gereinigt, wobei darauf zu achten ist, daß kein Fett von den Schläfen mit entfernt wird. Man hängt es in die vortarierte Waage, ohne es anders als mit dem Leder zu berühren. Dort verbleibt es 20 min zum Temperaturausgleich und wird dann gewogen. Dies wird so lange wiederholt, bis das Röhrchen Gewichtskonstanz zeigt, d. h. zwischen zwei Wägungen keine größeren Differenzen als 0,00001–2 g auf der Halbmikrowaage bzw. 0,000004–5 g auf der Mikrowaage zeigt.

Sodann kann anschließend das Probegut verbrannt werden. Man schließt das Röhrchen wieder an, setzt das Schiffchen in das gekühlte Ende des Verbrennungsrohres, verschließt das Rohr mit der Einschiebevorrichtung, schiebt das Schiffchen mit Hilfe des Schiebers in den Verbrennungsraum des Verbrennungsrohres ein und zieht den Schieber schnell bis in den Kühler zurück. Den Beginn der Verbrennung erkennt man daran, daß weniger Sauerstoff durch den Blasenähler perlt. Mit Hilfe des Hahnes R wird der Sauerstoffstrom nun so verstärkt, daß stets 1–2 Blasen in der Sekunde durch den Blasenähler hindurchgehen. Nach 2–3 min nimmt der Sauerstoffverbrauch der Verbrennung wieder ab und der Sauerstoffstrom muß wieder auf den alten Wert einreguliert werden. Die Verbrennung wird von diesem Zeitpunkt an noch 30 min fortgesetzt. Sie ist dann beendet. Das Röhrchen wird unter den gleichen Vorsichtsmaßregeln, wie zuvor beschrieben, abgenommen, kurz gesäubert (Wildledertuch), austariert, 20 min in der Waage belassen und gewogen. (Die Waage soll nach Möglichkeit vor der endgültigen Wägung nicht mehr geöffnet werden.) Arbeitet man statt mit einem mit zwei Absorptionsröhrchen, so kann man in derselben Zeit ungefähr die doppelte Anzahl Analysen ausführen, da der Ofen bei Beendigung einer Verbrennung sofort für die nächste Verbrennung verwandt werden kann. Der im Zuschlagsmittel vorhandene und zuvor bestimmte Blindwert muß von der Auswaage abgezogen werden.

Bei genauer Einhaltung aller Handgriffe werden mit diesem Mikro- bzw. Halbmikroverfahren ebenso einwandfreie, in vielen Fällen aber genauere Kohlenstoffwerte erhalten als nach den üblichen gewichtsanalytischen Verbrennungsverfahren mit höherer Einwaage. Es sei hier nochmals bemerkt, daß das Verfahren, abgesehen von dem erwähnten Fall bei niedrigem Kohlenstoffgehalt, nur in den Fällen angewandt werden soll, in denen die üblichen Verfahren aus Stoffmangel überhaupt nicht oder nicht mehr mit der genügenden Genauigkeit ausgeführt werden können.

In Tabelle 1 sind einige Vergleichswerte mit dem makroanalytischen Verfahren zusammengestellt worden, wie sie bei gelegentlichen Untersuchungen erhalten worden sind.

Tabelle 1.
Vergleichende Kohlenstoffuntersuchungen.

Lfd. Nr.	Material	Verbrennungstemperatur °C	Makroanalyse		Mikroanalyse	
			Einwaage g	% C	Einwaage mg	% C
1	Titancarbid	1100	0,300	20,38	20	20,47
2	Titancarbid	1100	0,300	20,85	20	20,87
3	Chromcarbid	1400	0,500	8,29	30	8,23
4	Chromcarbid	1400	0,500	12,13	30	12,15
5	Chromcarbid	1400	0,500	9,95	30	10,04
6	Wolframcarbid	1200	0,500	6,06	30	6,05
7	Wolframcarbid	1200	0,500	6,00	30	6,01
8	Wolframcarbid	1200	0,500	6,00	30	5,99
9	Molybdän-carbid	1100	0,500	5,94	30	5,96
10	Stellit	1400	1,36	2,15	100	2,20
11	Roheisen	1400	1,36	4,12	50	4,18
12	Ohrom(30)-Stahl	1400	1,36	1,91	100	1,89
13	Schnelldrehstahl	1400	2,72	0,83	200	0,82
14	Unlegierter Stahl	1250	2,72	1,11	200	1,12
15	Unlegierter Stahl	1250	2,72	0,62	200	0,61
16	Graphit (rein)	1250	0,250	99,3	10	99,1
17	Ferrochrom	1450	2,72	0,042	1000	0,028
18	Cr-Ni-Stahl	1450	2,72	0,030	500	0,028
19	Ohrom(25)-Nickel(5)-Stahl	1400	2,72	0,55	200	0,57

Eisen.

Die Bestimmung des Eisens erfolgt sowohl titrimetrisch als auch photometrisch, seltener gewichtsanalytisch.

a) Titrimetrische Bestimmung.

Das im Cadmiumreduktor (vgl. Abb. 4) reduzierte zweiwertige Eisen wird durch Cerisulfat in dreiwertiges übergeführt. Der Endpunkt läßt sich durch Verwendung von o-Phenanthrolinferrosulfatlösung als Redox-Indikator sehr scharf bestimmen.

10 mg des Probegutes bzw. der bei einem der später beschriebenen Trennungsverfahren auf dem Filter verbleibende Eisenhydroxyd- bzw. -carbonatrückstand wird in 5 cm³ Salzsäure (1+1) unter Zusatz einiger Tropfen 3%iger Wasserstoffsuperoxydlösung gelöst und in einem 50-cm³-Becherglas auf etwa 1 cm³ eingengt. Die Lösung wird auf 5–10 cm³ verdünnt, durch einen Cadmiumreduktor gegeben und in einem von Kohlenensäure durchspülten 50-cm³-Erlenmeyerkolben aufgefangen. Man wäscht einmal mit 5 cm³ 1%iger Salzsäure und zweimal mit 5 cm³ dest. Wasser nach und versetzt die Lösung im Erlenmeyerkolben mit 5 cm³ Schwefelsäure (1+3) und 1 Tropfen der Indikatorlösung⁹⁾. Daraufhin wird unter Verwendung einer Mikrobürette von 10 cm³ Fassungsvermögen, besser noch unter Verwendung einer Wägebürette¹⁰⁾, bis zum Farbumschlag Rot auf Grün mit Cerisulfatlösung (1 cm³ entsprechend 0,5 mg Fe) titriert. Nach Erreichung des Umschlages titriert man unter Zusatz einzelner Tropfen mit einer auf die Cerisulfatlösung eingestellten Ferrosulfatlösung, ebenfalls unter Verwendung einer Mikrobürette, bis zur Erreichung des roten Farbtones zurück und zieht den Verbrauch an Ferrosulfatlösung vom Verbrauch an Cerisulfatlösung ab.

Das Verfahren erreicht eine Empfindlichkeit von 50 γ Eisen⁴⁾ und ist vornehmlich zur Bestimmung von Eisengehalten über 1% geeignet.

b) Photometrische Bestimmung.

Zur photometrischen Bestimmung des Eisens sind zwei Verfahren zu empfehlen: Die Bestimmung des dreiwertigen Eisens mit Rhodanid und die Bestimmung des zweiwertigen Eisens mit o-Phenanthrolinhydrochlorid. Beide Verfahren sind bekannt; sie erreichen die Empfindlichkeit von 3 bzw. 2 γ Fe/10 cm³⁴⁾ und sind daher zur Bestimmung geringer Eisengehalte (unter 1%) ausgezeichnet zu verwenden.

Einwaage und Vorbereitung sind die gleichen wie beim titrimetrischen Verfahren. Die salzsaure Lösung engt man bis fast zur Trockene (auf etwa 0,1 cm³) ein, nimmt sie mit etwas dest. Wasser auf und spült in ein 10-cm³-Meßkölbchen (höchstens 5 cm³).

Zur Bestimmung des Eisens als Rhodanid temperiert man die Lösung auf 20°, versetzt mit 1 cm³ der Kaliumrhodanidlösung¹¹⁾ und füllt zur Marke auf. Nach 5 min wird im Filter S 47, je nach der

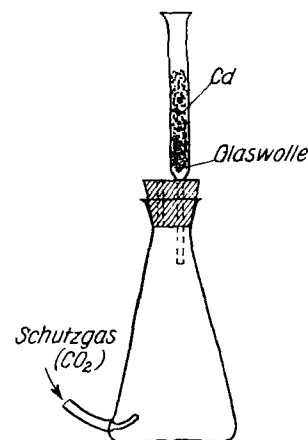


Abb. 4. Cadmiumreduktor.

⁹⁾ Indikatorlösung: 25 cm³ Ferroinlösung (E. Merck, Darmstadt) in 100 cm³ Wasser.

¹⁰⁾ J. Mika: Die exakten Methoden der Mikroanalyse. Ferd. Enke, Stuttgart 1930.

¹¹⁾ Kaliumrhodanidlösung: 10 g in 100 cm³ Wasser.

Stärke der Färbung, unter Verwendung einer 20-mm-Küvette oder einer 150-mm-Mikroküvette photometriert. Berechnung: $c = 0,097 \cdot k \text{ mg Fe/10 cm}^3$.

Zur Bestimmung als o-Phenanthrolinferrochlorid temperiert man die Lösung auf 20° und setzt nacheinander 2 cm³ Ammonacetatlösung, 1 cm³ Natriumsulfatlösung und 1 cm³ o-Phenanthrolinhydrochlorid-Lösung¹²⁾ zu, füllt zur Marke auf und schüttelt kräftig durch. Nach 10 min photometriert man unter Verwendung einer 20-mm-Küvette oder einer 150-mm-Mikroküvette im Filter S 50.

Berechnung: $c = 0,0524 \cdot k \text{ mg Fe/10 cm}^3$.

In Tabelle 2 sind einige Beleganalysen für die Eisenbestimmung angegeben.

Tabelle 2.
Beleganalysen zur mikrochemischen Bestimmung des Eisens.

Nr.	Stoff	Makroanalyse		Mikroanalyse	
		Einwaage g	% Fe	Einwaage mg	% Fe
1	Eisenoxyd	0,500	69,82	6,80 6,90	69,95 69,88
2	Eisencarbid	0,500	88,20	0,58 0,80	88,00 87,80
3	Legierter Stahl	0,500	70,8	7,13 7,53	70,65 70,74

Silicium.

Die Bestimmung wird zweckmäßig gewichtsanalytisch durchgeführt. Die von uns bei Einschlußuntersuchungen früher verwandte colorimetrische Siliciumbestimmung, die hier nicht näher beschrieben werden soll, erreicht, bedingt durch die Blindwerte der Chemikalien, nicht die Empfindlichkeit des gewichtsanalytischen Verfahrens.

Je nach dem zu erwartenden Gehalt und der zur Verfügung stehenden Menge werden 20—50 mg des Probegutes in einer kleinen Platinschale bzw. einem Platintiegel (nicht über 15 cm³ Inhalt) in 5 cm³ Salzsäure (1+1) gelöst und darauf zur Trockene eingedampft. Der verbleibende Rückstand wird 2 h bei 130° im Trockenschrank geröstet. Die erhaltenen Metallsalze und -oxyde werden mit 2 cm³ Salzsäure (1+1) unter Erwärmen gelöst, wobei die Kieselsäure in unlöslicher Form zurückbleibt. Nach vollständiger Auflösung verdünnt man die Lösung auf 5 cm³ und filtriert durch ein aschefreies 5 cm³-Filter, wobei die Kieselsäure auf dem Filter verbleibt. Das Filter wird einige Male mit Salzsäure (1+6) ausgewaschen und daraufhin im Platinmikrotiegel verascht.

Das Veraschen erfolgt zweckmäßig in dem in Abb. 5 ersichtlichen elektrischen Spezialöfchen. Der Mikrotiegel wird mit Hilfe des Tiegelträgers Tg in das Öfchen eingesetzt. Der Tiegel darf mit der Hand nicht berührt werden. Der Rundblock R des Öfchens wird geheizt und bis auf wenige Millimeter auf den Boden herabgeschraubt. Der Quarzdeckel (auf der Abbildung nicht zu sehen) wird entfernt. Das Filter mit dem geringen Kieselsäurerückstand wird mit Hilfe einer Tiegelzange mit Platinspitzen aus dem Trichter entnommen und, wie es beim Falten eines neuen Filters üblich ist, wieder zu einem 1/4-Kreis zusammengelegt. Man faltet daraufhin noch zweimal zu einem schmalen, nach unten spitz zugehenden Zipfel (Filterspitze), so daß der aus der Abbildung zu ersiehende schmale Kreissektor Z entsteht. Diesen schmalen Zipfel faßt man nunmehr an seinem kreisförmigen Rande mit einer Platinzange (Spitze nach unten) und führt ihn von oben in das heiße Öfchen so weit ein, daß die Spitze des Filters in den oberen Rand des Tiegels hineinragt (vgl. Abb. 5). Das Filter verglimmt sofort, der Kieselsäurerückstand fällt locker in den Platinmikrotiegel hinein. Nach-

¹²⁾ Ammonacetatlösung: 50 g in 100 cm³ Wasser
Natriumsulfatlösung: 5 g in 100 cm³ Wasser
o-Phenanthrolinhydrochlorid-Lösung: 1 g in 100 cm³ Wasser

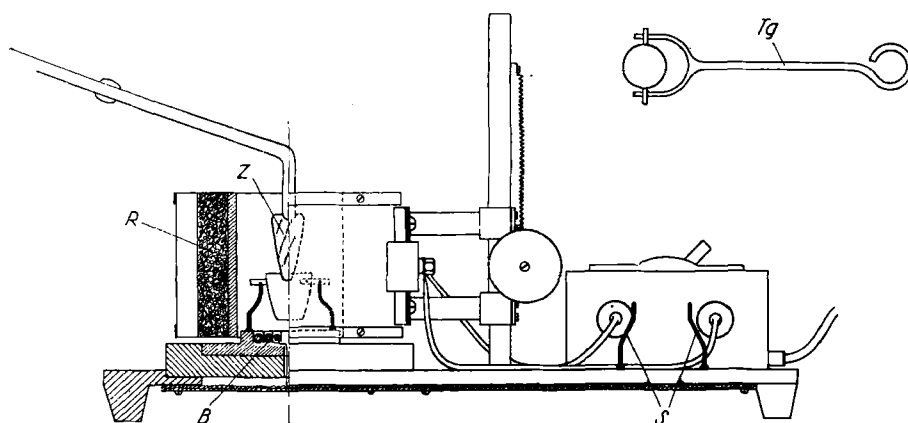


Abb. 5. Mikroveraschungsöfchen (Modell Siebert).

dem das Filter fast vollständig verbrannt ist, wird der zwischen der Tiegelzange sitzende Rest, u. U. unter Zuhilfenahme eines kleinen Platindrahtes, ebenfalls locker in den Tiegel eingeworfen, wo er sofort verbrennt. Durch eine solche Handhabung der Verbrennung erhält man eine sehr schnelle und vollständige Verbrennung des Filters und einen gut oxydierten, lockeren und feinkörnigen Rückstand.

Nach erfolgter Verbrennung wird das Ringöfchen vollständig bis auf den Boden gesenkt, die Bodenbeheizung B eingeschaltet, der Ofen mit dem Quarzdeckel bedeckt und die Kieselsäure 30 min bei 1000° geglüht. Nach dieser Zeit dreht man das Ringöfchen hoch, faßt den Mikrotiegel mit Hilfe des Tiegelträgers, bringt ihn zum kurzen Auskühlen auf die neben dem Öfchen befestigte Stütze S und setzt ihn nach einigen Minuten auf die Waagschale der Mikrowaage, worauf die Waage sofort austariert wird; die Wägung erfolgt nach 20 min. Der Tiegel wird daraufhin mit Hilfe des Tiegelträgers in ein Luftbad (Abb. 6) eingehängt und mit einigen Tropfen verd. Schwefelsäure (1+3) und mehreren Tropfen Flußsäure versetzt und bis zum leichten Abrauchen der Flußsäure erhitzt. Die Kieselsäure wird hierbei auf die bekannte Art als Kieselfluorwasserstoffsäure verflüchtigt. Nach Beendigung der Reaktion wird das Luftbad bis zur leichten Rotglut (400—500°) erhitzt und auf dieser Temperatur etwa 10 min belassen. Der Tiegel wird daraufhin mit Hilfe des Tiegelträgers wieder in das elektrische Öfchen eingehängt und unter Einschaltung der vollen Beheizung zunächst ohne, nach einigen Minuten mit Deckel 30 min bei 1000° geglüht. Daraufhin wird der Tiegel wiederum mit Hilfe des Trägers aus dem Ofen genommen und wie oben beschrieben nach kurzem Auskühlen auf die Waagschale der Mikrowaage gebracht und nach 20 min zurückgewogen. Der Unterschied beider Gewichte gibt den Kieselsäuregehalt an.

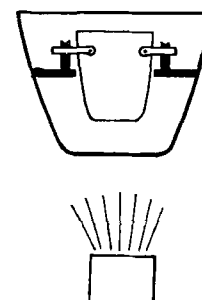


Abb. 6. Abrauchen im Luftbad.

Um die Genauigkeit und Sicherheit des Verfahrens zu überprüfen, wurden Stahlproben nebeneinander mikro- und makroanalytisch untersucht. Einige dieser Ergebnisse sind in Tabelle 3 wiedergegeben.

Tabelle 3.
Beleganalysen zur mikrochemischen Bestimmung des Siliciums.

Nr.	Zusammensetzung des untersuchten Stoffes				Makroanalyse		Mikroanalyse	
	Mn %	Ni %	Cr %	Mo %	Einwaage g	% Si	Einwaage mg	% Si
1			unlegiert		5,0	0,70	21,77	0,69
2			unlegiert		2,5	1,68	22,38	1,68
3			unlegiert		2,5	3,15	22,02	3,07
4			unlegiert		1,0	4,82	21,35	4,88
5	0,50	0,50	17,0	1,7	5,0	0,29	20,64	0,29
6	0,40	0,70	14,5	—	5,0	0,50	21,40	0,50

Im Filtrat der Siliciumbestimmung kann man, nachdem man den im Tiegel bei der Siliciumbestimmung verbliebenen Rückstand mit Kaliumpyrosulfat aufgeschlossen und dem Filtrat hinzugefügt hat, Eisen und die Legierungsmetalle bestimmen, wobei man sich eines der später beschriebenen Trennungverfahren bedient.

Mangan.

Durch Aufoxydation des Mangans in salpetersaurer Lösung mit Ammoniumpersulfat in Gegenwart von Silbersalzen entsteht die bekannte violett gefärbte Übermangansäure, die photometrisch bestimmt werden kann. Diese Farbreaktion ist auch für die Mikroanalysen ausreichend empfindlich. Die Empfindlichkeit des Verfahrens beträgt 8 γ Mn/10 cm³ ⁴⁾.

10—20 mg der Probe oder der nach einem der später beschriebenen Trennungverfahren auf dem Filter verbleibende Niederschlag werden in einem Meßkolben von 10 cm³ Fassungsvermögen mit 1,5 cm³ einer 3-n-Salpetersäure gelöst. Nach vollständiger Lösung werden 4 cm³ Silbernitratlösung¹³⁾ und 0,4 cm³ Ammoniumpersulfatlösung¹⁴⁾ zugegeben. Die Lösung wird im Meßkolben bis zum Aufschäumen (60°) erwärmt, 2 min stehengelassen und danach auf 20° abgekühlt. Man gibt 2 cm³ einer 2%igen Natriumfluorid-

¹³⁾ Silbernitratlösung: 1,12 g/1000 cm³ Wasser

¹⁴⁾ Ammoniumpersulfatlösung: 50 g/100 cm³ Wasser.

lösung zu und füllt zur Marke auf. Die violette Lösung wird im Filter S 53 gegen Wasser gemessen.

Berechnung: $c = 0,247 \cdot k \text{ mg Mn}/10 \text{ cm}^3$.

In der Tabelle 4 sind einige Beleganalysen aufgeführt.

Tabelle 4.

Beleganalysen zur mikrochemischen Bestimmung des Mangans.

Nr.	Zusammensetzung des untersuchten Stoffes				Makroanalyse		Mikroanalyse	
	P %	S %	Ni %	Cr %	Einwaage g	% Mn	Einwaage mg	% Mn
1	0,033	0,011	—	1,04	0,2	1,32	10,42	1,34
2	0,010	0,017	—	0,08	0,2	0,18	22,50	0,18
3	0,013	0,010	1,00	1,39	0,2	0,38	20,00	0,39
4	0,011	0,015	1,73	0,15	0,2	0,56	19,48	0,57
5	0,034	0,020	—	0,16	0,2	0,76	19,74	0,76
6	0,018	0,021	—	0,20	0,2	1,52	8,84	1,53

Enthält der untersuchte Stoff größere Mengen Chrom, so ist die gemessene Extinktion durch die gleichzeitig entstehende Chromsäure etwas zu hoch. Es werden für je 5% Chrom 0,015% Mangan in Abzug gebracht. Wird der Niederschlag eines Trennungsverfahrens verwandt, so fällt diese Berichtigung fort, da dann die Hauptmenge des Chroms abgetrennt wird.

Ist der zu untersuchende Stoff in Salpetersäure unlöslich, so schließt man ihn, wie bei den Trennungsverfahren am Schluß dieses Berichtes beschrieben, mit Natriumcarbonat auf und löst die verbleibenden Carbonate bzw. Oxydhydrate in Salpetersäure.

Phosphor.

Die empfindlichste der bekannten Phosphorbestimmungen ist die nephelometrische bzw. photometrische Bestimmung des Phosphors als Strychninphosphormolybdat, die für die Stahlanalyse von W. Koch¹⁶⁾ als „100-mg-Analyse“ beschrieben wird und die in Gegenwart vieler Metallsalze die Erfassung geringster Phosphormengen gestattet. Sie findet bei der Bestimmung im Stahl oder bei geringen Phosphatmengen Anwendung und kann in nachstehender Form auch als „10-mg-Analyse“ durchgeführt werden.

Die Phosphate reagieren in saurer Lösung mit Strychninmolybdänsäure unter Bildung von Strychninphosphormolybdat, das eine milchige Trübung liefert, die photometrisch gemessen werden kann.

10 mg des Probestoffes werden in 5 cm³ Salpetersäure (1,2) unter schwachem Erwärmen in einem 25-cm³-Meßkolben gelöst und die entwickelten nitrosen Gase durch schwaches Sieden entfernt. Darauf werden 1–2 Tropfen einer gesättigten Kaliumpermanganatlösung zugesetzt. Die Lösung wird noch einmal kurz aufgekocht, das Mangansuperoxyd mit einigen Tropfen Wasserstoffsuperoxyd in Lösung gebracht und auf etwa 20 cm³ mit Wasser verdünnt. Die Lösung wird auf 20° abgekühlt, mit 2,5 cm³ des ultrafiltrierten Reagenses¹⁶⁾ versetzt und auf 25 cm³ aufgefüllt. 5 min nach der Zugabe des Reagenses wird die Trübung unter Vorschaltung des Filters S 72 in einer 50-mm-Küvette gegen Wasser photometriert.

Nach Ermittlung der Extinktion wird der zugehörige Phosphorgehalt aus dem Schaubild (Abb. 7) graphisch er-

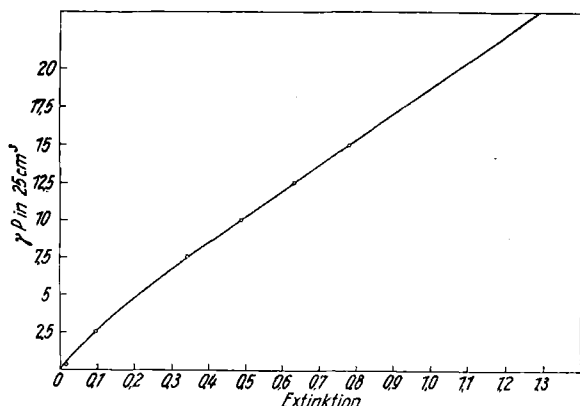


Abb. 7. Photometrische Phosphorbestimmung, Küvette 50 mm, Filter S 72.

¹⁶⁾ Techn. Mitt. Krupp, Forschungsber. 1, 37 [1938]; Arch. Eisenhüttenwes. 12, 69 [1938/39].

¹⁷⁾ Strychninmolybdänsäurereagens.

Lösung A: 9,5 g Molybdänsäureanhydrid und 3 g Soda (wasserfrei) werden in 60 cm³ Wasser unter Erwärmen gelöst. Nach dem Erkalten setzt man 20 cm³ Salpetersäure (1,33) schnell hinzu und füllt auf 100 cm³ auf.
Lösung B: 2 g Strychninnitrat werden in 100 cm³ Wasser gelöst. Zur Herstellung der Strychninmolybdänsäure werden 10 cm³ der Lösung A mit 1 cm³ der Lösung B versetzt und durch ein Cellafilter grob (Membranfilter G. m. b. H., Göttingen), filtriert.

mittelt. Da das Schaubild nicht vollkommen geradlinig verläuft, ist die Auswertung durch eine Formel unzuverlässig.

Bei legierten Stählen müssen schwache Eigenfärbungen (Chrom- und Nickelsalze) kompensiert werden. Man nimmt zu diesem Zweck die doppelte Einwaage, löst in der doppelten Menge Säure, füllt auf 20 cm³ auf und teilt die Lösung mit einer trockenen Pipette in 2·10 cm³, die man je in ein 25-cm³-Meßkölbchen gibt. Der Inhalt des zweiten Kölbchens dient dann zur Kompensation. Löst sich ein Stahl nicht in Salpetersäure, so kann man auch eine gleiche Menge eines Gemisches aus einem Teil Salpetersäure (1,2) und einem Teil Salzsäure (1,105) anwenden, eine Oxydation mit Permanganat ist in diesem Falle nicht erforderlich.

Einige Beleganalysen sind in Tabelle 5 gegeben.

Tabelle 5.

Beleganalysen zur mikrochemischen Bestimmung des Phosphors.

Nr.	Zusammensetzung des untersuchten Stoffes							Makroanalyse		Mikroanalyse	
	C %	Si %	Mn %	S %	Ni %	Cr %	Mo %	Einwaage g	% P	Einwaage mg	% P
1	0,11	0,27	0,45	0,014	1,43	2,80	0,50	1,0	0,014	10,00	0,015
2	0,16	0,37	0,28	0,029	2,10	1,23	0,46	1,0	0,028	10,00	0,028
3	0,75	0,14	0,22	0,010	0,08	0,85	—	1,0	0,054	10,00	0,049
4	0,45	0,24	0,42	0,01	—	—	—	1,0	0,062	10,00	0,062

Die Reaktion stellt eine der empfindlichsten Mikroreaktionen dar¹⁷⁾, die Empfindlichkeit beträgt $\sim 1 \gamma/25 \text{ cm}^3$ und gestattet noch den Nachweis von einigen tausendstel Prozente Phosphor mit 10 mg Einwaage. Die Reaktion läßt sich auch nach dem Ansäuern von Carbonatauszügen mit den entsprechenden Säuremengen bzw. des wäßrigen Auszuges eines Carbonataufschlusses anwenden.

Schwefel.

Die mikrochemische Bestimmung des Schwefels ist bei Sulfidanreicherungen, bei Schwefelkorrosionen, isolierten Sulfidrückständen und bei vielen anderen Aufgaben, die sich durch die Verwendung von Stählen in chemischen Betrieben ergeben, von Bedeutung. Die Schwefelgehalte von Stahlproben liegen zwischen 0,005 und 0,1%, wobei Gehalte von 0,1% nur in besonderen Fällen auftreten. Bei Anwendung des verbrennungsanalytischen Verfahrens nach Holthaus¹⁷⁾ gelingt es bereits, den Schwefel bis auf ein tausendstel Prozent bei 1 g Einwaage zu bestimmen, woraus hervorgeht, daß dieses Verfahren etwa eine Empfindlichkeit von 50–100 γ Schwefel¹⁸⁾ erreicht. Diese Empfindlichkeit ist bei der Bestimmung des Schwefels nach Überführung in Sulfat nur schwer zu verzeinfachen, da auch die nephelometrischen und gewichtsanalytischen Verfahren bei der Bestimmung als Bariumsulfat keine wesentlich höheren Empfindlichkeiten erreichen. Eine der empfindlichsten Reaktionen des Schwefels ist die Bildung des braungelben Bleisulfids, eine Bestimmung, bei der der Schwefel zuvor in Schwefelwasserstoff übergeführt werden muß. Da im Stahl zumeist der gesamte Schwefel als säurelösliches Sulfid vorliegt, läßt sich dieses Verfahren bei der Stahlanalyse für unlegierte Stähle anwenden. Das Verfahren zeigt jedoch häufig große Schwankungen in den Ergebnissen, deren Gründe noch unbekannt sind. Die Bestimmung des Schwefels kann weiterhin durch Fällung des erst entwickelten Schwefelwasserstoffs als Cadmiumsulfid und anschließende photometrische oder titrimetrische Auswertung erfolgen. Letztere Verfahren sind für die Bestimmung im unlegierten Stahl sowie in Sulfidrückständen bisher die geeignetsten. Bei geringen Schwefelgehalten sind auch hier etwa 100 mg Stahl erforderlich. Es sei außerdem darauf hingewiesen, daß auch bei dem letzten Verfahren mit größeren Schwankungen ($\pm 10\%$ vom Gehalt) gerechnet werden muß. Insgesamt gesehen sind die mikroanalytischen Bestimmungsverfahren für Schwefel in Stahl und ähnlich zusammengesetzten Stoffen noch unbefriedigend. Für die Bestimmung des Schwefels in isolierten Sulfiden sind die nachstehend beschriebenen Verfahren jedoch gut geeignet.

100 mg des zu untersuchenden metallischen Stoffes oder eine kleinere Menge eines isolierten Sulfides werden in einen kleinen Rundkolben, der am oberen Teil mit einem Wasserkühler W versehen ist (vgl. Abb. 8), eingebracht, wonach durch 15 min langes Durchleiten von elektrolytisch entwickeltem Wasserstoff die Luft aus dem Kolben vertrieben wird. Die Probe wird danach unter leichtem Erwärmen in 5 cm³ Zinnchlorür-Salzsäure¹⁸⁾ unter wei-

¹⁷⁾ Stahl u. Eisen 44, 1514 [1924], Ber. Chemikerauschuß Nr. 41 [1924].

¹⁸⁾ Zinnchlorür-Salzsäure: 1 g Zinnchlorür wird in 100 cm³ Salzsäure (1 + 1) gelöst.

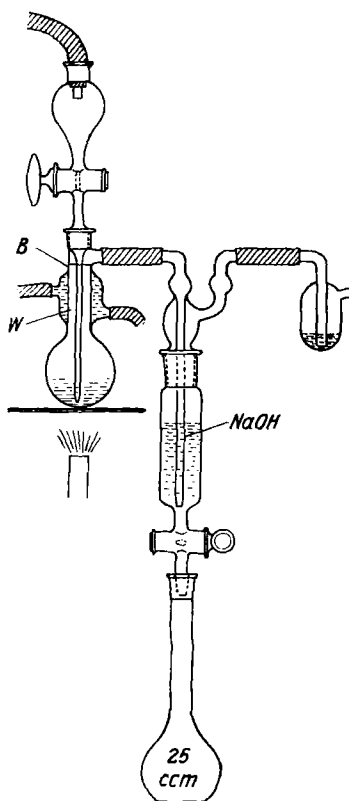


Abb. 8. Apparatur zur Schwefelbestimmung.

Das Extinktionsschaubild, das die Schwefelmengen in Abhängigkeit von der ermittelten Extinktion wiedergibt, entspricht der Berechnungsformel

$$c = 0,606 \cdot (0,33 - k) \text{ mg S/25 cm}^3.$$

Die Empfindlichkeit des Verfahrens beträgt etwa 20 γ Schwefel⁴⁾.

Nach Lösung des Cadmiumsulfids in der Jodlösung kann das überschüssige Jod auch titrimetrisch zurückbestimmt werden, was vor allem bei isolierten Sulfiden oft zweckmäßig ist. Zu diesem Zweck verwendet man eine 5 cm³ fassende Mikrobürette mit $\frac{1}{100}$ cm³ Einteilung bzw. eine Wägebürette und titriert mit einer Thiosulfatlösung (1 cm³ = 0,2 mg S) unter Verwendung von Stärke als Indicator. Das titrimetrische Verfahren erreicht ebenfalls eine Empfindlichkeit von 20 γ S⁴⁾. In Tabelle 6 sind einige Ergebnisse aufgeführt.

Tabelle 6.
Beleganalysen zur mikrochemischen Bestimmung des Schwefels.

Nr.	Zusammensetzung des untersuchten Stoffes	Makroanalyse		Mikroanalyse	
		Einwaage g	% S	Einwaage mg	% S
1	unlegiert	1,0	0,034	50,0	0,028 0,034 0,035
2	unlegiert	1,0	0,045	50,0	0,043 0,045
3	unlegiert	1,0	0,020	100,0	0,017 0,019

Aluminium.

Die empfindlichste Aluminiumbestimmung ist die photometrische Bestimmung mit Eriochromcyanin¹⁵⁾, wie sie als Mikroanalyse auf die Untersuchung von Stählen Anwendung fand, und die im folgenden beschrieben werden soll. Daneben wird auch ein mikrogewichtsanalytisches Verfahren mit o-Oxychinolin vielfach angewandt.

a) Photometrische Bestimmung.

Eriochromcyanin bildet in Lösungen von pH 6 mit Aluminium eine dunkelrot gefärbte Verbindung, die die Bestimmung geringster Aluminiummengen gestattet. Die Empfindlichkeit⁴⁾ beträgt etwa $10 \gamma \text{ Al}/100 \text{ cm}^3 \text{ Lösung}$.

¹⁹⁾ Cadmiumacetatlösung: 1 g Cadmiumacetat und 1 cm³ Essigsäure werden in Wasser gelöst und mit Wasser auf 100 cm³ aufgefüllt.

²⁰⁾ Jodlösung: Jod in Kaliumjodidlösung so eingestellt, daß 1 cm³ 0,2 mg S entspricht.

Bei Gehalten zwischen 0,05 und 2,5% Aluminium werden 5—20 mg des Probegutes eingewogen. Die abgewogene Menge wird in einem Platintiegel in 3 cm³ Schwefelsäure (1+3) und 3 Tropfen Salpetersäure (1+1) gelöst und bis zum Aufsteigen weißer Schwefelsäuredämpfe eingengt. Die konzentrierte schwefelsaure Lösung (1 cm³) wird daraufhin einige Sekunden auf offener Flamme bis auf 300° erhitzt, wodurch etwa anwesende kleine Mengen Tonerde ebenfalls gelöst werden. Nach dem Abkühlen verdünnt man die Lösung auf etwa 30 cm³ und elektrolysiert sie an einer Quecksilberkathode (Abb. 16) 1/2 h mit einer Stromstärke von etwa 3 A; danach wird die Lösung in eine Platinschale abgelassen (über die Trennung mit Quecksilberkathode vgl. unter Trennungsv erfahren). Die nunmehr eisen-, mangan-, chrom- und nickelfreie Lösung, die jedoch noch Titan, Vanadin und Phosphor enthält, wird in eine Platinschale filtriert, um sie von kleinen mitgerissenen Quecksilbertropfchen zu befreien. Der Lösung setzt man einige Tropfen Schwefelwasserstoffwasser zu, um kleine Mengen Quecksilber auszufällen, und filtriert. Zur Abscheidung u. U. noch vorhandener geringer Mengen Mangan gießt man nunmehr das gesamte Filtrat in 5 cm³ 20%ige Natronlauge und 5 cm³ 3%iges Wasserstoffsuperoxyd ein, filtriert nach Verkochen des Sauerstoffs (alles noch in Plattingefäßen) und fängt das Filtrat wieder in einer Platinschale auf. Dazu gibt man alsdann einen Tropfen Phenolphthalein, neutralisiert mit verd. Salzsäure und füllt in einen 100-cm³-Meßkolben. Daraufhin setzt man genau 10 Tropfen (gleich 0,4 cm³) einer 5%igen Salzsäure zu und färbt die Lösung durch Zugabe von genau 15 cm³ der Farbstofflösung²¹⁾ an. Bei Zugabe von 20 cm³ der Pufferlösung²²⁾ stellt sich der pH-Wert der Lösung genau auf 6 ein, wobei die aluminiumhaltige Lösung sich weinrot färbt, während die Blindlösung orangerot bleibt. Nun füllt man auf 100 cm³ auf. Nach 15 min kann nach mehrfachem Durchschütteln die zu untersuchende Lösung gegen die gleichzeitig bereitete aluminiumfreie Farbstofflösung photometriert werden.

Die aluminiumfreie Lösung wird, um etwa durch den Analysengang eingeschleppte Spuren von Aluminium zu berücksichtigen, nach genau dem gleichen Analysengang hergestellt wie die Stahllösung. Zu ihrer Herstellung wird jedoch kein Eisen und auch kein aluminiumfreier Stahl verwandt, sondern nur die reine Schwefelsäure elektrolysiert.

Untersucht man gleichzeitig mehrere Proben, so genügt eine Blindlösung für 5—10 Bestimmungen, die jedoch schnell hintereinander angefärbt werden müssen. Die photometrische Messung erfolgt in 5 mm starken Küvetten im grünen Licht, Filter S 53. Der Aluminiumgehalt wird nach Bestimmung der Extinktion aus der Eichkurve (Abb. 9) graphisch ermittelt.

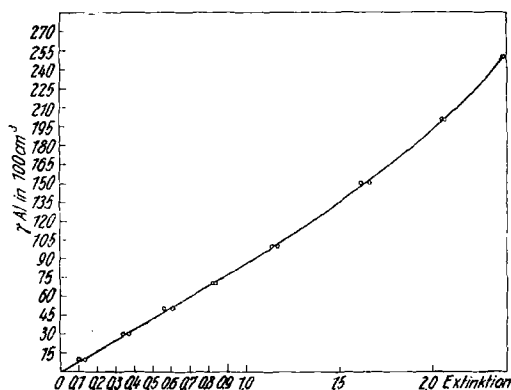


Abb. 9. Photometrische Aluminiumbestimmung.
Küvette 5 mm, Filter S 53.

Handelt es sich darum, Aluminiumgehalte von der Größenordnung 0,001—0,05% zu bestimmen, so wählt man entsprechend höhere Einwaagen von 0,1—0,5 g. Handelt es sich um die Bestimmung von Aluminiumgehalten über 2,5%, so ist das photometrische Verfahren nicht mehr zu empfehlen. Man verwendet dann zweckmäßig das gewichtsanalytische Verfahren mit o-Oxy-chinolin.

b) Gewichtsanalytische Bestimmung.

Aluminiumsalzlösungen bilden in schwach sauren und ammoniakalischen Lösungen mit o-Oxy-chinolin ein gelbes Oxinat, das sich ausgezeichnet zur quantitativen Bestimmung durch Gewichtsanalyse eignet.

²¹⁾ Eriochrome cyaninlösung: 100 mg Eriochrome cyanin R. conc. G (Dr. G. Grüter & Co. Leipzig) in 100 cm³ Wasser.

*) Acetatpuffergemisch: 274 g Ammoniacetat, 109 g Natriumacetat und 6 cm³ Eisessig, alles zur Analyse (aluminiumfrei), werden in 1000 cm³ Wasser gelöst. Beim Verdünnen mit Wasser, im Verhältnis 1 zu 5, soll der pH-Wert 6,0 sein. Weicht er von diesem Wert ab, so wird die Lösung durch Zugabe von Eisessig oder 50proz. Natronlauge auf pH 6 eingestellt.

0,020–0,050 g des Probegutes werden, wie bei dem photometrischen Verfahren beschrieben, gelöst und an der Quecksilber-elektrode elektrolysiert. Die vom Quecksilber und Mangan befreite, schwach saure, klare Lösung wird nunmehr auf 50 cm³ verdünnt, mit 2 cm³ Weinsäurelösung²³⁾ und so viel Ammoniak versetzt, daß die Lösung schwach danach riecht. Darauf wird die Lösung auf 70° erhitzt und tropfenweise durch Zusatz von 2,5%iger Oxinacetat-lösung²⁴⁾ ausgefällt. Ein größerer Überschuß der Fällungsmittel ist tunlichst zu vermeiden. Der Endpunkt der Fällung ist an der Orange-färbung der Lösung leicht kenntlich. Nach beendeter Lösung fügt man noch 1 cm³ Ammoniak hinzu, läßt 10 min warm stehen, kühlt auf 20° ab und filtriert in einem kleinen, vorher genau gewogenen Glasfiltriertiegel (Halbmikrowaage). Die Fällung wird mit wenig 1%igem Ammoniak mehrfach warm (etwa 50°) ausgewaschen, um Spuren u. U. mitgefällten Oxins zu entfernen und darauf bei 135° bis zur Gewichtskonstanz (~ 2 h) getrocknet und der Tiegel mit Inhalt zurückgewogen (Halbmikrowaage). Die Auswaage ent-hält 5,87% Aluminium.

Beleganalysen zur Aluminiumbestimmung wurden in der Arbeit von Koch¹⁵⁾ angegeben.

Stickstoff

(nur der säurelösliche bzw. alkalilösliche Anteil).

Bei der Mikrobestimmung des Stickstoffs handelt es sich um eine Analyse, die die Erfassung von Mengen bis herunter zu 5 γ gestattet. Klinger u. Koch⁵⁾ geben zur Stahl-analyse folgendes photometrische Verfahren an:

Zur Stickstoffmikrobestimmung wird die hochempfindliche Farbreaktion der Ammonsalze mit Neßlers Reagens²⁵⁾ verwendet. Nach dem Lösen des Stahls in Salzsäure befindet sich der zuvor als Eisennitrid gebundene Stickstoff als Ammoniumchlorid in der Lösung des Stahls und wird, nachdem diese stark natronalkalisch gemacht ist, als Ammoniak abdestilliert. Das Destillat wird mit Neßlers Reagens angefärbt und photometriert. Auch diese Bestimmung erfordert bei niedrigen Stickstoffgehalten Ein-waagen bis zu 100 mg.

Die zu untersuchende Probe, die bei Gehalten von 0,005% möglichst nicht unter 0,1 g betragen soll, wird in 5 cm³ Salzsäure (1,12) in einem zu diesem Zweck entworfenen Gefäß (Abb. 10) bei Wasserbadtemperatur gelöst. Handelt es sich um Oberflächenuntersuchungen, so wird das von Klinger

Abb. 10.
Lösungsgefäß
zur Stickstoff-
bestimmung.

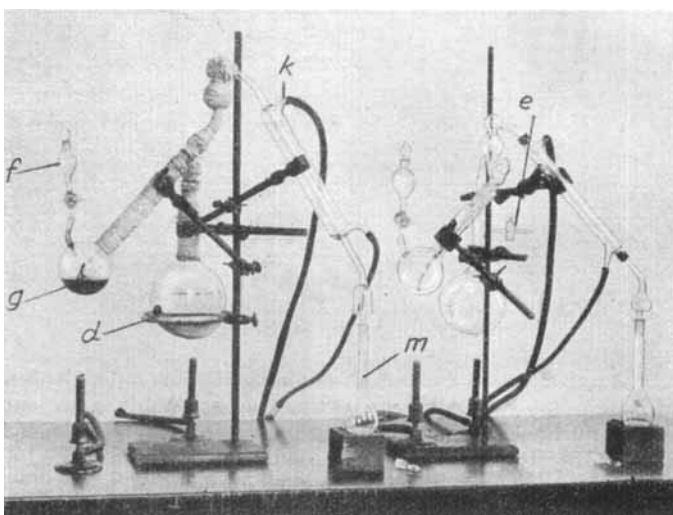


Abb. 11. Apparat zur Mikrostickstoffbestimmung.

²³⁾ Weinsäurelösung: 20 g Weinsäure werden in 100 cm³ Wasser gelöst. Die Lösung wird klar filtriert.

²⁴⁾ Oxinacetatlösung: 2,5 g Oxidolin werden in 8–10 cm³ Essigsäure (100%) unter starkem Rühren, u. U. Verreiben, gelöst. Die Lösung wird mit Wasser auf 100 cm³ aufgefüllt.

²⁵⁾ Neßlers Reagens: 62,5 g Kaliumjodid werden in 250 cm³ Wasser gelöst. 10 cm³ dieser Lösung werden in einem zweiten Gefäß von dieser Lösung abgetrennt. Die restliche Lösung wird solange mit einer gesättigten Quecksilberchloridlösung versetzt, bis sich der entstehende rote Niederschlag beim Schütteln nicht mehr ganz löst. Nun gibt man die abgetrennten 10 cm³ Jodkaliumlösung zu, wobei die Lösung wieder klar wird. Tropfenweise wird nun so viel der Quecksilberchloridlösung zugelassen, bis der Punkt erreicht ist, an dem sich gerade die ersten Spuren der roten Fällung nicht mehr lösen. Zu dieser Lösung gibt man 300 cm³ 30%iger Natronlauge (vorher ammoniakfrei kochen) und füllt mit Wasser auf 1 l auf. Nach 14-tägigem Stehen wird der klare Teil abgehebert und als Reagens benutzt.

u. Koch⁵⁾ beschriebene Ablöseverfahren für Oberflächen oder eine entsprechende mechanische Probenahme angewandt. Die salzsaure Lösung wird in das Vorratsgefäß f des Destillationsapparates (Abb. 11) übergespült, nachdem der Destillationskolben g mit 40 cm³ einer 50%igen Natronlauge und 5 cm³ einer 15%igen Ferrosulfatlösung beschickt war. Unter Durchblasen von Wasserdampf, der im Gefäß d entwickelt wird, wird die Natronlauge von Stickstoffverunreinigungen befreit, unter Kondensierung des Wasserdampfes in dem Kühler k und Auffangen des Destillats in dem Meßkolben m. Die Reinigung erfolgt so lange, bis das Destillat (geprüft werden etwa 30 cm³) mit 1 cm³ Neßlers Reagens keinerlei wahrnehmbare Färbung ergibt. Die Extinktion des Vordestillates muß, mit 2 cm³ Neßlers Reagens versetzt, mit der Extinktion beim Beginn der Stickstofflinie (Abb. 12) übereinstimmen.

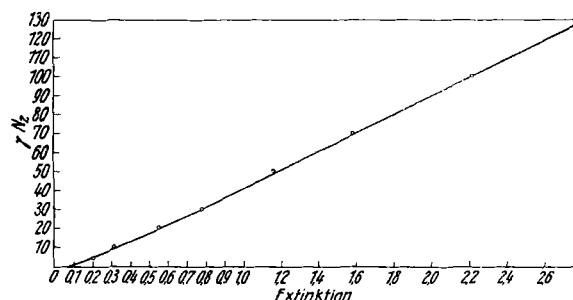


Abb. 12. Photometrische Stickstoffbestimmung.
Küvette 150 mm, Filter Hg 436.

Nach beendeter Vordestillation wird der Druckausgleichshahn e geöffnet, um ein Zurücksteigen der Lauge in das Wasserdampfgefäß zu vermeiden. Gleichzeitig wird die kleine Flamme gelöscht. Die Vorlage wird nunmehr durch einen 100 cm³ fassenden Meßkolben ersetzt, worauf tropfenweise die Stahllösung aus dem Vorratsgefäß f durch Öffnen des Verbindungshahnes in die noch heiße Lauge gelassen wird. Es wird ein- oder zweimal mit dest. Wasser nachgespült. Darauf wird auch der Hahn e geschlossen und die kleine Flamme unter dem Destillationskolben wiederum entzündet. Es werden rd. 98 cm³ des Destillates aufgefangen.

Das Destillat wird bei einer Temperatur von 20° mit 2 cm³ Neßlers Reagens angefärbt. Nach kräftigem Durchschütteln und 3 min langem Stehen wird die Lösung in violettem Licht der Quecksilberlampe und mit dem Filter Hg 436 in einer Küvette von 150 mm Länge photometriert. In den Vergleichsstrahlengang setzt man eine Küvette gleicher Schichtdicke mit dest. Wasser. Der Stickstoffgehalt wird nach Bestimmung der Extinktion mit Hilfe von Abb. 12 schaubildlich ermittelt. Eine rechnerische Ermittlung ist nicht genau genug, da das Schaubild nicht vollkommen geradlinig verläuft.

Bei sehr geringen Stickstoffgehalten versetzt man das Destillat mit 1 Tropfen Salzsäure (1 + 4) und engt daraufhin auf etwa 5 cm³ ein. Man spült die Lösung in ein 10-cm³-Meßkölbchen, färbt mit 0,2 cm³ Neßlers Reagens an und photometriert in einer 150-mm-Mikroküvette.

Belege zur Stickstoffbestimmung sind in der Arbeit von Klinger u. Koch⁵⁾ enthalten.

Chrom.

Als Bestimmungsverfahren kommen die photometrischen Mikroverfahren für Chrom¹⁵⁾ sowie das jodometrische Titrationsverfahren unter Mikrobedingungen in Betracht.

a) Photometrische Bestimmungen.

Bei Aufschluß eines chromhaltigen Stoffes mit Natriumperoxyd und Lösen der Schmelze in Wasser wird das Chrom in lösliches, gelb gefärbtes Chromat übergeführt, während Eisen und viele andere Metalle als wasserunlösliche Hydroxyde gefällt werden. Die gelbe Chromatlösung kann nach Berichtigung verschiedener Blindwerte photometriert werden.

Noch empfindlicher ist die Bestimmung der von Chromat inschwefelsaurer Lösung mit Diphenylcarbazid gebildeten violetten Färbung. Letztere Bestimmung kommt nur zum Nachweis geringster Chrommengen in Anwendung und kann nur bei Abwesenheit von Vanadin und Molybdän angewandt werden.

Es werden 20 mg, bei Chromgehalten über 10% entsprechend geringere Mengen, fein gepulvertes Probegut in einem Porzellantiegel mit 1 g Soda und 2 g Natriumsuperoxyd aufgeschlossen. Handelt es sich um metallische Proben, die nicht pulverisierbar sind, so löst man die Probe im Tiegel mit Säure, dampft zur Trockne ein und schließt die Salze (am besten Nitrate und Sulfate) auf. Die

Schmelze wird in dem Tiegel in ein bedecktes Becherglas gegeben und mit 100 cm³ 50° warmem Wasser übergossen, das 1 cm³ einer gesättigten Ammonchloridlösung und etwa 30 mg Ammonphosphat gelöst enthält. Die Lösung wird darauf unter Zugabe einer Messerspitze Tierkohle kurz aufgekocht und in einem Meßkolben auf 200 cm³ aufgefüllt, wobei eine Temperatur von 20° eingehalten werden soll. Ein Teil der Lösung wird durch das vorher mit Natronlauge und Wasser und anschließend mit einem Teil der Analysenflüssigkeit gut ausgewaschene Filter gegossen und in einer 150 mm langen trockenen Küvette aufgefangen. Die Lösung wird sofort photometriert, u. zw. im Quecksilberlicht unter Einschaltung des Filters Hg 436 gegen Wasser. Nach Ermittlung der Extinktion wird der zugehörige Chromgehalt aus einem Schaubild graphisch festgestellt oder nach der Formel

$$c = 16,4 \text{ k mg Cr/100 cm}^3$$

errechnet.

Bei niedrigen Chromgehalten unter 1% schließt man mit 0,1 g Soda und 0,5 g Superoxyd in einem entsprechend kleineren Tiegel auf und löst in 15 cm³ der obigen Ammonsalzlösung. Die Lösung wird auf 20 cm³ aufgefüllt, unter denselben Bedingungen wie oben beschrieben, partiell filtriert und in einer 150-mm-Mikroküvette photometriert.

$$c = 1,64 \text{ k mg Cr/10 cm}^3.$$

Bei sehr geringen Chromgehalten des Stahls (unter 0,05%) ist es günstig, die Färbung des Bichromats mit Diphenylcarbazid zu verstärken. Man erreicht so eine Empfindlichkeit von 8 γ Cr/50 cm³⁴⁾. Das Verfahren ist jedoch nur bei Abwesenheit von Vanadin und größeren Mengen Molybdän anwendbar, da letztere mit Diphenylcarbazid ebenfalls färben.

Zur Bestimmung so geringer Mengen verfährt man wie bei Gehalten unter 1%, jedoch mit dem Unterschied, daß die Ammonsalzlösung in diesem Falle nur 0,5 cm³ einer gesättigten Ammonphosphatlösung auf 50 cm³ enthält. Auch die Tierkohle und Aktivkohlepapier fallen weg. Man säuert daraufhin 10 cm³ mit Schwefelsäure (1 + 3) an, setzt 1 cm³ Diphenylcarbazid-Lösung²⁹⁾ zu und füllt auf 50 cm³ auf. Die entstehende starke Färbung wird unter Verwendung des Filters S 53 in einer 50-mm-Cuvette photometriert. Das geradlinige Schaubild entspricht der Formel

$$c = 0,095 \text{ k mg Cr/50 cm}^3.$$

Will man neben dem Chrom weitere Bestimmungen durchführen, so kann man auch im Platintiegel mit 0,6 g Soda wie unten beschrieben, 1 h aufschließen, das gebildete Manganat mit Alkohol reduzieren und das Chrom im Filtrat wie oben bestimmen.

b) Titrimetrische Bestimmung.

Chromate reagieren mit Jodiden in saurer Lösung unter Abscheidung von Jod. Das Jod läßt sich mit Thiosulfat und Stärke sehr empfindlich titrieren. Mit einer normalen Mikrobürette (10 cm³ Fassungsvermögen) oder Wägebürette erreicht man bei diesem Verfahren etwa 10 γ Empfindlichkeit⁴⁾.

Die zu untersuchende Probe (Einwaage je nach Chromgehalt 10–20 mg) wird in einem Platintiegel mit 0,6 g Soda 1 h aufgeschlossen und die Schmelze in 10 cm³ Wasser in einer Platinschale gelöst. Der Lösung setzt man einen Tropfen Alkohol zu und kocht einige Minuten, worauf man von der Fällung abfiltriert. Die Vorbereitung entspricht also im wesentlichen dem später beschriebenen Trennungsvorgehen mit Carbonat. Die Lösung (nicht über 20 cm³) wird mit einem linsengroßen Kristall reinsten Kaliumjodids versetzt, mit etwas Schwefelsäure (1 + 3) angesäuert und mit Thiosulfatlösung (0,1 mg Cr/cm³) unter Verwendung einer Mikrobürette titriert. Gegen Ende der Titration setzt man der Lösung zur scharfen Erkennung des Endpunktes einen Tropfen Stärkelösung zu. Das Verfahren führt nur bei Abwesenheit von Vanadin zu guten Ergebnissen. Je konzentrierter die Lösung angewandt wird, um so genauer ist der Endpunkt zu erkennen. Gegen Ende der Titration muß langsam titriert und gut geschüttelt werden.

Einige Beleganalysen sind in Tabelle 7 aufgenommen worden.

Tabelle 7.

Beleganalysen zur mikrochemischen Bestimmung des Chroms.
(1–3 als Chromat, 3–6 mit Diphenylcarbazid.)

Nr.	Zusammensetzung des untersuchten Stoffes					Makroanalyse		Mikroanalyse	
	C %	Si %	Mn %	Ni %	Mo %	Einwaage g	% Cr	Einwaage mg	% Cr
1	0,22	0,37	0,59	—	—	1,0	0,11	25,37	0,11
2	0,35	0,45	0,72	—	—	1,0	0,24	26,24	0,22
3	0,34	0,27	0,84	0,02	0,20	1,0	0,88	10,01	0,95
4	0,22	0,37	0,59	—	—	1,0	0,11	26,77	0,11
5	0,35	0,45	0,72	—	—	1,0	0,24	25,40	0,22
6	0,34	0,27	0,84	0,02	0,20	1,0	0,88	10,85	0,84

²⁹⁾ Diphenylcarbazid-Lösung: 1 g Diphenylcarbazid wird in 100 cm³ Alkohol gelöst.

Nickel.

Die einfachste mikroanalytische Nickelbestimmung ist durch das photometrische Verfahren mit Dimethylglyoxim gegeben. Zur Mikrobestimmung sind außerdem noch elektrolytische und polarographische Verfahren sowie die bekannte gravimetrische Bestimmung mit Dimethylglyoxim geeignet. Da das gravimetrische Verfahren außer der Übertragung auf Mikromengen keine großen Schwierigkeiten bietet, sollen nur das photometrische, elektrolytische und polarographische Verfahren kurz beschrieben werden, wobei letztere Bestimmung vor allem bei gleichzeitiger Anwesenheit von Kobalt große Vorteile bietet und eine gleichzeitige Bestimmung beider Metalle gestattet.

a) Photometrische Bestimmung.

Schwach ammoniakalische verdünnte 3wertige Nickelösungen geben mit Dimethylglyoxim-Lösung eine tief rot gefärbte Lösung, die auf der Bildung von Nickeldimethylglyoxim beruht, das in oxydierter Lösung nicht ausfällt. Die Bestimmung wird als Makroanalyse von W. M. Murray jr. u. S. E. Q. Ashley²⁷⁾ beschrieben.

10 mg des zu untersuchenden Stoffes (bei Gehalten über 1% entsprechend weniger) werden in 2 cm³ Salpetersäure (1,2) in einem 25-cm³-Bechergläschen gelöst; ist der Stoff in Salpetersäure unlöslich, so setzt man etwas Salzsäure (1 + 1) zu und engt nach dem Lösen zur Trockne auf dem Wasserbad ein, worauf man mit 2 cm³ Salpetersäure (1,2) aufnimmt. Die Lösung wird nunmehr über ein Filterröhrchen in einen 25-cm³-Meßkolben filtriert, mit 2 cm³ Weinsäure²⁸⁾, 1 cm³ Bromwasser und 1 cm³ Ammoniak (1 + 1) versetzt und kräftig durchgeschüttelt. Daraufhin setzt man 1 cm³ Dimethylglyoxim-Lösung²⁹⁾ zu und füllt zur Marke auf. Die Lösung wird unter Verwendung des Filters Hg 546 gegen Wasser photometriert.

Nach Ermittlung des Extinktionskoeffizienten wird der Nickelgehalt aus einem Extinktionsschaubild graphisch ermittelt, das der Formel

$$c = 0,235 \cdot k \text{ mg Ni/25 cm}^3$$

entspricht. Die Empfindlichkeit beträgt 7 γ Ni/25 cm³⁴⁾.

Bei geringen Nickelgehalten empfiehlt es sich, zur Kompensation eine zweite nicht mit Dimethylglyoxim versetzte Lösung zu verwenden. Größere Gehalte an Kupfer (über 1%) stören die Bestimmung und geben zu hohe Werte.

b) Elektrolytische Bestimmung.

Die Mikroelektrolyse erreicht je nach der Wägenauigkeit maximal eine Empfindlichkeit von 10–20 γ⁴⁾. Bedingt durch die verschiedene Lage der Abscheidungspotentiale eignet sich die Elektrolyse auch ausgezeichnet zur Trennung verschiedener Elemente, wozu sie in der Mikroanalyse vielfach angewandt wird.

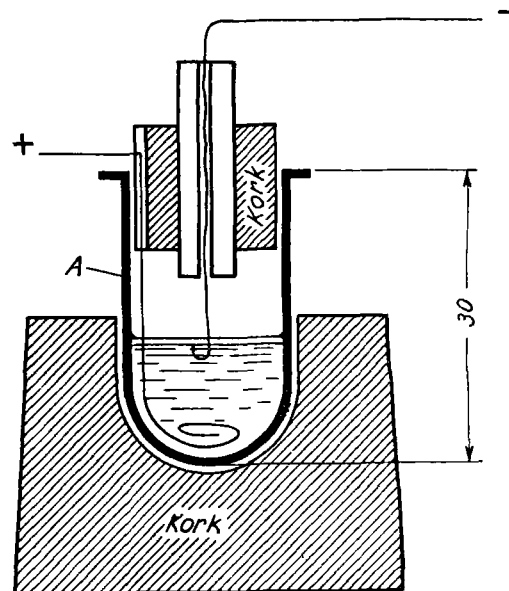


Abb. 13. Vorrichtung zur Mikroelektrolyse.

²⁷⁾ Ind. Engng. Chem. Analyt. Edit. 10, 1 [1938].

²⁸⁾ Weinsäurelösung: 10 g Weinsäure in 100 cm³ Wasser.

²⁹⁾ Dimethylglyoxim-Lösung: 1 g Dimethylglyoxim in 100 cm³ Alkohol.

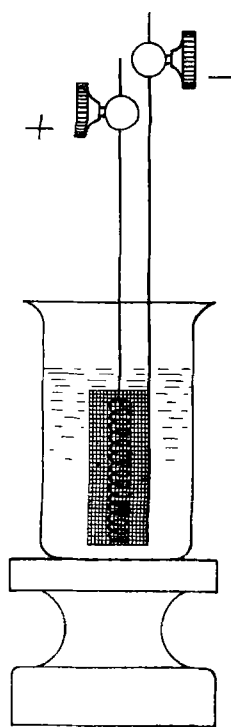


Abb. 14.
Mikroelektrolysen-
einrichtung.

Folgende zwei Versuchseinrichtungen für Mikroelektrolysen seien hier empfohlen: Abb. 13 zeigt eine für allergeringste Mengen und Abb. 14 eine Einrichtung für etwas größere Mengen.

Die Einrichtung Abb. 13, die der Arbeit von W. Geilmann u. O. Meyer-Hoissen³⁰⁾ entnommen ist, besteht aus einem kleinen Gefäß A, das in einem Haltegestell aus Kork oder Holz ruht. Es wird durch einen mehrfach durchbohrten Korkstopfen verschlossen. Anode wie Kathode bestehen aus dünnen, spiralförmig aufgedrehten Platindrähtchen.

Die Einrichtung Abb. 14 benutzt Mikroelektroden, u. zw. eine Netzelektrode als Kathode und eine Platinspirale als Anode. Als Elektrolysengefäß dient ein Becherglas von 20–50 cm³.

Je nach Gehalt werden 10–100 mg der Probe in einem 50-cm³-Bechergläschen in Salpetersäure gelöst, die Lösung wird auf dem Wasserbad zur Trockne eingedunstet und mit 2 cm³ konz. Schwefelsäure abgeraucht. Die gesamte Lösung wird in ein Gemisch von 10 cm³

Ammoniak (0,91) und 3 cm³ Wasserstoffsulphoxyd (3%ig) eingegossen. Eisen und Mangan fallen aus, während Nickel und Kobalt in Lösung verbleiben. Bei großen Nickelmengen wird die Fällung zweckmäßig wiederholt. Die Lösung wird auf 25 cm³ verdünnt und mit Hilfe der vorgewogenen Elektroden unter Verwendung der Vorrichtung Abb. 14 elektrolysiert (Stromstärke etwa 0,5 A.). Das Nickel bzw. Kobalt scheidet sich fein metallisch auf der Kathode ab, die nach beendeter Elektrolyse zurückgewogen wird. Bei der Vorwägung wird das gleiche Trockenverfahren angewandt wie bei der Auswaage. Sehr zweckmäßig ist eine Trocknung nach Abspülung der Kathode mit dest. Wasser und Alkohol im heizbaren Vakuumexsiccator oder Vakuumtrockenschrank bei 50°.

Die Wägung ergibt, falls neben Nickel auch Kobalt vorhanden ist, die Summe beider Metalle. Das Verfahren ist daher in obiger Form nur bei Abwesenheit von Kobalt anwendbar.

Will man beide Elemente nebeneinander bestimmen, so kann man nach der Lösung der Metalle mit Salpetersäure von der Kathode eine gewichtsanalytische Nickelbestimmung mit Dimethylglyoxim anwenden und so eine Differenzbestimmung durchführen. Eleganter und genauer ist jedoch folgende polarographische Bestimmung.

c) Polarographische Bestimmung.

Als Vorbereitung des polarographischen Verfahrens dient das oben beschriebene elektrolytische Verfahren.

Beide Metalle werden mit etwa 1 cm³ Salpetersäure (1,2) von der Kathode abgelöst und die Lösung in einem 10-cm³-Meßkolben aufgefangen. Sie wird daraufhin mit etwas festem Bariumcarbonat neutralisiert, mit 2 cm³ Pyridin versetzt und auf 10 cm³ aufgefüllt; einige Kubikzentimeter dieser Lösung werden polarographiert.

Das Polarogramm gibt zwei Wellen, die die quantitative Bestimmung von Nickel neben Kobalt zulassen.

Das polarographische Verfahren eignet sich in Verbindung mit dem elektrolytischen ausgezeichnet zur Bestimmung geringster Prozentgehalte an Nickel und Kobalt im Stahl, worauf schon M. v. Stackelberg, P. Klinger, W. Koch u. E. Krath³¹⁾ hinweisen und wobei die Anwendung einer höheren Einwaage empfehlenswert ist. Das Verfahren erreicht eine Empfindlichkeit⁴⁾ von 10 γ Nickel.

In Tabelle 8 sind einige Beleganalysen aufgenommen.

Tabelle 8.
Beleganalysen zur mikrochemischen Bestimmung des Nickels.

Nr.	Zusammensetzung des untersuchten Stoffes					Makroanalyse		Mikroanalyse	
	C %	Si %	Mn %	Cr %	Mo %	Einwaage g	% Ni	Einwaage mg	% Ni
1	0,20	0,18	0,25	1,73	—	1,0	0,2	20,0	0,19
2	0,39	0,26	0,37	0,12	—	1,0	0,9	20,0	0,91
3	0,11	0,46	0,41	17,4	0,02	1,0	10,0	10,0	10,08
4	0,17	2,19	0,75	25,3	—	1,0	20,3	10,0	20,4

Molybdän.

Das beschriebene Verfahren beruht auf der bekannten Farbreaktion saurer Molybdatlösungen mit Zinnchlorür und Kaliumrhodanid, einer Reaktion, die zur Makroanalyse verschiedentlich verwandt wird und nach Eder³²⁾ auch in Gegenwart von Eisen durchgeführt werden kann. Das letztere Verfahren läßt sich nach einigen Änderungen auch zur Mikroanalyse anwenden.

20 bis 50 mg des Probegutes werden in 3 cm³ Schwefelphosphorsäure³³⁾ und 20 cm³ Schwefelsäure (1,13) in einem 50-cm³-Meßkolben unter Zusatz von etwas Salpetersäure (1,2) gelöst und bis zum Auftreten schwefelsaurer Dämpfe eingedunstet. Nach dem Abrauchen füllt man zur Marke auf, füllt mit einer trockenen Pipette 25 cm³ in einen zweiten Meßkolben von 50 cm³ und spült den verbleibenden Tropfen in der Pipette in den ersten Kolben zurück. Dem zweiten Kolben fügt man 5 cm³ Natriumrhodanidlösung³⁴⁾ zu, gibt darauf in beide Meßkolben je 5 cm³ Zinnchlorürlösung³⁵⁾ und füllt zur Marke auf. Kolben 2 wird gut durchgeschüttelt und nach 5 min (Verschwinden der Eisenrhodanidfärbung) die Lösung im Kolben 2 gegen die Lösung im Kolben 1 photometriert. (Küvette 50 mm, Filter S 47).

Das Extinktionsschaubild entspricht der Formel

$$c = (k - 0,01) 0,437 \text{ mg Mo/50 cm}^3.$$

Die Empfindlichkeit beträgt etwa 15 γ Mo/50 cm³ 4).

Liegt das Molybdän im wäßrigen Carbonatauszug vor, so kann dieser mit Schwefelsäure bzw. Schwefelphosphorsäure angesäuert und wie oben photometriert werden. Eine Kompensation ist in diesem Falle unnötig. (Analysergebnisse Tabelle 9.)

Tabelle 9.
Beleganalysen zur mikrochemischen Bestimmung des Molybdäns.

Nr.	Zusammensetzung des untersuchten Stoffes					Makroanalyse		Mikroanalyse	
	C %	Si %	Mn %	Ni %	Cr %	Einwaage g	% Mo	Einwaage mg	% Mo
1	0,11	0,45	0,41	9,3	17,4	3,0	0,04	100,0	0,02
2	0,16	0,36	0,29	2,07	1,22	3,0	0,45	50,0	0,45
3	0,15	0,03	0,11	—	0,02	1,5	1,15	20,0	1,18
4	0,12	0,94	0,67	9,6	17,4	1,5	2,40	20,0	2,38

Wolfram.

Eine mikrochemische Bestimmung des Wolframs auf photometrischem Wege wird von G. Bogatzki³⁶⁾ beschrieben.

In konz. Schwefelsäure ruft Hydrochinon in Gegenwart von Wolframsäure eine rote Färbung hervor.

Etwa 20 mg des Probegutes werden in einem 50-cm³-Meßkolben mit 3 cm³ Schwefelphosphorsäure³⁷⁾ gelöst, wobei man mit einem Tropfen Salpetersäure oxydiert und bis zum Auftreten schwefelsaurer Dämpfe einraucht. Man läßt erkalten, versetzt mit 2 cm³ Zinnchlorür-Lösung³⁸⁾ und schüttelt kräftig durch. Nach 3 min füllt man den Kolben bis zur Hälfte mit Hydrochinon-Schwefelsäure³⁹⁾, schüttelt durch und füllt nach Beendigung der Reaktion langsam damit zur Marke auf, wobei man den Kolben auf 20° temperiert. Die rotgefärbte Lösung wird nun im Filter Hg 578 gegen Wasser gemessen.

³⁰⁾ Arch. Eisenhüttenwes. 11, 185 [1937/38].

³¹⁾ Schwefelphosphorsäure: 150 cm³ Schwefelsäure (1,84) und 150 cm³ Phosphorsäure (1,7) in 1 l.

³²⁾ Natriumrhodanid-Lösung: 250 g Natriumrhodanid in 1 l.

³³⁾ Zinnchlorürlösung: 100 g Zinnchlorür und 100 cm³ Salzsäure (1,19) in 1 l.

³⁴⁾ Z. analyt. Chem. 114, 170 [1938].

³⁵⁾ Schwefelphosphorsäure: 400 cm³ Phosphorsäure (1,7) + 120 cm³ Schwefelsäure (1,84) in 1 l.

³⁶⁾ Zinnchlorürlösung: 200 g Zinnchlorür (SnCl₂ · 2 H₂O) + 100 cm³ Salzsäure (1,19) in 500 cm³.

³⁷⁾ Hydrochinonlösung: 10 g Hydrochinon werden in 80 cm³ Schwefelsäure (1,84) gelöst und dann mit Schwefelsäure (1,84) auf 100 cm³ aufgefüllt. Flocken von Hydrochinon werden mit einem Glasstab zerdrückt. Ist die Lösung nicht klar, so muß sie durch Glaswolle oder eine Schottische Glasfilternutsche 11 G 1 filtriert werden. Die Lösung ist höchstens 2 Tage haltbar. Sie darf keine starke Eigenfärbung besitzen. Gegebenenfalls ist das Hydrochinon durch Umkristallisieren zu reinigen.

³⁸⁾ Glastechn. Ber. 12, 302 [1934].

³⁹⁾ Techn. Mitt. Krupp. Forschungsber. 2, 59 [1939].

Der Wolframgehalt wird aus einem Schaubild graphisch ermittelt oder nach der Formel

$$c = (k - 0,03) \cdot 2,92 \text{ mg W/50 cm}^3$$

berechnet. Empfindlichkeit 100 γ W/50 cm³ ⁴⁾.

Nach unseren Erfahrungen führt diese Bestimmung nur bei Wolframgehalten über 1% W zu zuverlässigen Werten. Einige Analyseergebnisse sind in Tabelle 10 aufgeführt.

Tabelle 10.

Beleganalysen zur mikrochemischen Bestimmung des Wolframs.

Nr.	Zusammensetzung des untersuchten Stoffes							Makroanalyse		Mikroanalyse	
	O %	Si %	Mn %	Ni %	Cr %	Mo %	V %	Einwaage g	% W	Einwaage mg	% W
1	0,18	0,31	0,45	4,23	1,50	—	—	5,0	1,07	20,0	1,06
2	0,49	2,08	0,69	13,5	15,3	—	—	5,0	2,04	20,0	2,10
3	0,81	0,29	0,36	0,08	4,37	4,10	2,38	3,0	6,40	20,0	6,50
4	0,80	0,53	0,33	0,13	4,27	—	0,19	2,0	12,2	20,0	12,4

Titan.

Zur mikrochemischen Bestimmung des Titans läßt sich sowohl die Färbung mit Wasserstoffsuperoxyd als auch die von Klinger u. Koch⁴⁰⁾ zur Makroanalyse angegebene rote Färbung mit Chromotropsäure anwenden.

10–20 mg des Probegutes werden in einem Platintiegel mit 3 cm³ Schwefelsäure (1 + 3) und einigen Kubikzentimetern Salpetersäure (1,2) gelöst und die Lösung bis zum Abbrauchen der Schwefelsäure eingengt. Unter Zugabe von 0,5 g Kaliumbisulfat wird daraufhin nochmals zum vollkommenen Aufschluß der Probe kräftig bis zur Rotglut erhitzt. Die Schmelze wird in Wasser gelöst und sofort unter Verwendung einer Quecksilberkathode elektrolysiert. Nach beendeter Elektrolyse wird die Lösung wieder in einer Platinschale aufgefangen und mit 1 cm³ Schwefelsäure (1,84) und 5 cm³ Schwefelwasserstoffwasser versetzt. Geringe Mengen Quecksilber fallen, falls sie vorhanden sind, als Sulfid aus. Man kocht, bis der Schwefelwasserstoffgeruch verschwunden ist, und filtriert durch ein Filterröhrchen. Die nunmehr klare Lösung wird auf etwa 5 cm³ eingengt, in einen 10-cm³-Meßkolben gespült und mit 1 cm³ 3%iger Wasserstoffsuperoxyd-Lösung angefärbt. Die Lösung wird mit Filter Hg 436 gegen Wasser photometriert. Bei geringen Titangehalten verwendet man Mikroküvetten von 150 mm Länge.

Das geradlinige Eichschaubild entspricht der Formel

$$c = 0,777 k \text{ mg Ti/10 cm}^3$$

Die Empfindlichkeit⁴⁾ beträgt 30 γ /10 cm³. Vanadin gibt ebenfalls eine Färbung mit Wasserstoffsuperoxyd. (Über die Bestimmung von Titan neben Vanadin siehe unter Vanadin.)

Bestimmt man das Titan mit Chromotropsäure, so ist eine Abtrennung des Eisens nicht erforderlich.

10–20 mg der Stahlprobe werden in einem 20-cm³-Bechergläschen in 2 cm³ Salzsäure (1 + 1) und 3 cm³ dest. Wasser gelöst. Die Lösung wird durch ein kleines gehärtetes 5-cm-Filter filtriert und das Filter im Platinmikrotiegel unter Verwendung des Spezialöffchens verascht (vgl. Abb. 5, S. 541) und die Veraschungsvorschrift bei der Siliciumbestimmung. Nach dem Veraschen gibt man 100 mg Kaliumbisulfat in den Platinmikrotiegel und schließt den Rückstand auf. Die Schmelze wird mit 1 cm³ Salzsäure (1 + 1) im Tiegel gelöst und die Lösung dem klaren Filtrat zugefügt. Nun wird die gesamte Lösung zur Trockne eingedampft (nicht rösten!). Der Salzurückstand wird mit 1 cm³ Salzsäure (1 + 1) wieder aufgenommen und mit Wasser auf etwa 10 cm³ verdünnt. Zur Reduktion des Eisens fügt man der Lösung 1 cm³ einer 5%igen Natriumsulfatlösung hinzu und kocht so lange, bis kein Schwefeldioxydgeruch mehr wahrnehmbar ist, wobei die Lösung auf etwa ein Drittel ihres Volumens eingengt wird. Dann spült man die Lösung mit etwa 15 cm³ Wasser in einen 50-cm³-Meßkolben und gibt zur vollständigen Reduktion noch einen Tropfen Zinnchloridlösung zu und füllt zur Marke auf. Mit einer trockenen Pipette entnimmt man 25 cm³ dieser Lösung, gibt sie in einen zweiten 50-cm³-Meßkolben und füllt zur Marke auf. Nun färbt man die verbleibenden 25 cm³ mit 0,2 cm³ Chromotropsäure an, gibt 20 cm³ Kaliumbiphthalatlösung⁴¹⁾ zu, wobei die Färbung sich noch vertieft und füllt mit Wasser ebenfalls zur Marke auf. Man photometriert die angefärbte Lösung gegen die unangefärbte Stahllösung, die zur Kompensation der geringen Eigenfärbung der Lösung dient, mit Filter S 47.

$$c = 0,200 \cdot (k - 0,1) \text{ mg Ti/50 cm}^3$$

⁴⁰⁾ Techn. Mitt. Krupp. Forschungsber. 2, 179 [1939]; Arch. Eisenhüttenwes. 13, 127 [1939/40].

⁴¹⁾ Kaliumbiphthalatlösung: 5 g Kaliumbiphthalat in 100 cm³ Wasser.

Die Empfindlichkeit beträgt 7 γ Ti/50 cm³ ⁴⁾.

Einige Beleganalysen enthält Tabelle 11.

Tabelle 11.

Beleganalysen zur mikrochemischen Bestimmung des Titans.

Nr.	Zusammensetzung des untersuchten Stoffes							Makroanalyse		Mikroanalyse	
	O %	Si %	Mn %	P %	S %	Ni %	Cr %	Einwaage g	% Ti	Einwaage mg	% Ti
1	0,07	0,43	0,49	0,020	0,025	—	17,6	3,0	0,61	10,0	0,62
2	0,07	0,52	0,46	0,025	0,020	0,16	17,4	3,0	1,01	10,0	1,03
3	0,11	0,47	0,43	0,018	0,022	9,1	17,9	3,0	0,21	10,0	0,23
4	0,10	0,47	0,42	0,019	0,020	9,3	18,9	3,0	0,37	10,0	0,36

Vanadin.

Zur Bestimmung des Vanadins läßt sich gleichfalls die mit Wasserstoffsuperoxyd gebildete Färbung der Vanadinsalze heranziehen. Weiterhin ist auch das im folgenden beschriebene polarographische Bestimmungsverfahren ausgezeichnet anwendbar.

a) Photometrische Bestimmung.

Die Vorbereitung ist für das photometrische Verfahren die gleiche, wie bei der Titanbestimmung mit Wasserstoffsuperoxyd beschrieben. Die auf 5 cm³ eingeeengte Lösung wird in ein 10-cm³-Meßkölbchen gebracht, mit 1 cm³ Wasserstoffsuperoxyd angefärbt und mit Filter Hg 436 im Quecksilberlicht gegen Wasser photometriert.

Die Berechnung erfolgt nach der Formel

$$c = 1,95 \cdot k \cdot \text{mg V/10 cm}^3$$

Die Empfindlichkeit beträgt etwa 50 γ V/10 cm³ ⁴⁾.

Enthält die Lösung Titan neben Vanadin, so bestimmt man auf diese Weise die Summe von Titan und Vanadin. In einer Sonderprobe bestimmt man danach das Titan nach dem Chromotropsäureverfahren und kann dann den Vanadiningehalt berechnen. Bezeichnet man den bei der Bestimmung mit Chromotropsäure erhaltenen Extinktionskoeffizienten mit k_1 und den bei der Titan- und Vanadinbestimmung gefundenen Extinktionskoeffizienten mit k_2 , so erhält man, gleiche Einwaage vorausgesetzt, für die Berechnung des Vanadiningehaltes folgende Formel:

$$\left[k_2 - \frac{0,200 (k_1 - 0,1)}{0,777} \right] \cdot 1,95 \text{ mg V/10 cm}^3$$

b) Polarographische Bestimmung.

Das polarographische Verfahren wird wie folgt durchgeführt:

10 mg der Stahlprobe, bei Gehalten unter 0,5% 20 mg, werden in 10 Tropfen HCl (1 + 1) gelöst. Nach der Oxydation mit Salpetersäure (1,4) engt man die Lösung bis ungefähr zur Trockne ein und verdünnt mit heißem Wasser auf etwa 3 cm³. Nun werden 3 g Natriumhydroxyd in 30 cm³ Wasser gelöst. Von dieser Lösung gibt man 3 cm³ in ein 50-cm³-Bechergläschen und erhitzt. Die vorher bis zum Sieden erhitzte Stahllösung wird in die heiße Natronlauge eingegossen. Nach kurzem Absetzen auf der Heizplatte filtriert man den Niederschlag ab, versetzt das Filtrat mit 12 Tropfen konz. Salzsäure und engt bis auf etwa 5 cm³ ein. Nach Zugabe von 0,1 g Ammonchlorid gießt man die Lösung in ein 10-cm³-Meßkölbchen und füllt mit konz. Ammoniak bis zur Marke auf.

Zur Entfernung des Luftsauerstoffs, der die polarographische Aufnahme störend beeinflusst und eine Verschlechterung der Welle bedingt, wird in die Lösung ungefähr 10 min Wasserstoff eingeleitet. Man beginnt mit der polarographischen Aufnahme bei — 0,6V.

Die Ergebnisse werden zweckmäßig einer mit reinen Lösungen aufgestellten Eichkurve entnommen.

Einige Beleganalysen sind in Tabelle 12 aufgenommen.

Tabelle 12.

Beleganalysen zur mikrochemischen Bestimmung des Vanadins.

Nr.	Zusammensetzung des untersuchten Stoffes						Makroanalyse		Mikroanalyse	
	O %	Si %	Mn %	Cr %	Mo %	W %	Einwaage g	% V	Einwaage mg	% V
1	0,34	0,57	0,67	—	0,31	2,19	1,0	0,2	10,0	0,21
2	0,75	0,38	0,29	4,39	0,56	9,3	1,0	1,7	10,0	1,7
3	0,73	0,36	0,30	4,04	—	17,2	1,0	1,2	10,0	1,19
4	0,76	0,28	0,41	4,13	—	18,3	1,0	2,33	10,0	2,3

Die Trennungen.

Nachdem im vorstehenden Abschnitt für die meisten Stahllegierungsbestandteile empfindliche Bestimmungsverfahren beschrieben wurden, ist es wichtig zu wissen, wie alle diese Bestandteile möglichst nach den vorstehenden Verfahren aus einer Mikroeinwaage bestimmt werden können.

Leider ist es zurzeit noch nicht möglich, alle Bestandteile mit einer Einwaage zu erfassen. So läßt sich z. B. neben der Kohlenstoffbestimmung keine weitere Bestimmung mit der nötigen analytischen Genauigkeit durchführen. Dasselbe gilt für die Stickstoffbestimmung, die schon allein durch die Glasblindwerte und die hohe Natronlaugekonzentration eine gleichzeitige Bestimmung von Aluminium oder Silicium und manchen anderen Bestandteilen ausschließt. Auch ist die gleichzeitige Bestimmung der Legierungsmetalle, wie z. B. Chrom, Vanadin, Molybdän und Wolfram aus einer Einwaage noch nicht möglich.

Viele in der analytischen Chemie sonst übliche Trennungsverfahren, wie Fällungen mit Laugen oder carbonatalkalischen Lösungen, Fällungen mit Ammoniak, Zinkoxyd und anderen Mitteln sind in der üblichen Ausführungsform für mikroanalytische Zwecke nicht geeignet oder nur bedingt zulässig, da sie zuviel Salze in die Lösungen einschleppen und dadurch das unumgänglich notwendige Konzentrieren einer Lösung durch Einengen unmöglich machen. Günstig sind für mikroanalytische Zwecke alle die Trennungsverfahren, bei denen eine Abtrennung der einzelnen Metalle erfolgt, ohne daß neue Stoffe in die Lösung gelangen oder bei denen nur unschädliche geringe Mengen von Salzen in die Lösung eingeschleppt werden.

Praktisch bewährte Verfahren sind:

1. Die Äthertrennung.
2. Die Trennung durch Elektrolyse.
3. Die Trennung durch direkten Carbonataufschluß mit begrenzter Carbonatmenge.
4. Die Ammoniakfällung unter Vermeidung von Ammonsalzen.

Diese vier Verfahren werden in den meisten Fällen kombiniert angewandt.

a) Die Äthertrennung.

Im Eisenhüttenlaboratorium ist zumeist die Abtrennung des Eisens, das in vielen Fällen Hauptmenge des zu untersuchenden Stoffes ist, für die Mikroanalyse das schwierigste Problem. Die Ätherextraktion, die ein kontinuierliches Herauslösen des Eisen(III)-chlorids aus einer Lösung gestattet, ist daher in vielen Fällen sehr geeignet. Eine Apparatur, die eine solche fortlaufende Extraktion gestattet, zeigt Abb. 15.

Die salzsaure Lösung (1 + 1) wird in Gefäß A eingespült, Gefäß B enthält den Äther und wird durch ein auf etwa 50° erhitztes Wasserbad erwärmt, wodurch der Äther verdampft und in den Kühlern K_1 und K_2 kondensiert wird. Der Äther fließt durch das Mittelrohr in die Lösung und durchperlt diese, wobei sich die mit Eisen angereicherte Ätherschicht über die Probelösung schichtet und durch den Ausfluß C selbständig wieder in das Gefäß B zurückfließt. Durch den Trichter D ist man, falls es sich als notwendig erweist, in der Lage, etwas Salzsäure (1,19) sowie oxydierende Agentien (Salzsäure und Wasserstoffperoxyd) nachzufüllen.

Das Verfahren gestattet eine nahezu vollständige Ent-

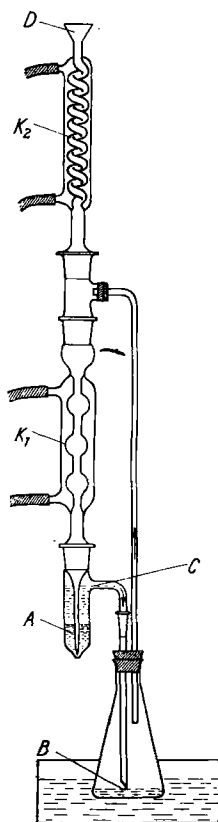


Abb. 15. Ätherextraktionsapparatur.

fernung des Eisens aus der zu untersuchenden Lösung, die nunmehr zur weiteren Bestimmung der Legierungsmetalle dient. Die Äthertrennung ist bei Gegenwart von Vanadin, Molybdän und Phosphorsäure ungeeignet, da diese teilweise in den Äther gehen und so für die Bestimmung verloren sind. Nach dem Abdunsten des Äthers kann das Eisen ebenfalls bestimmt werden.

b) Die elektrolytischen Trennungen.

Abtrennung des Eisens, Chroms, Nickels, Mangans (bedingt) und Kobalts vom Aluminium, Titan, Vanadin und Phosphor. Eine solche Trennung ist durch Anwendung einer Elektrolyse mit Quecksilberkathode möglich. A. T. Etheridge¹²⁾ beschreibt dieses Verfahren näher.

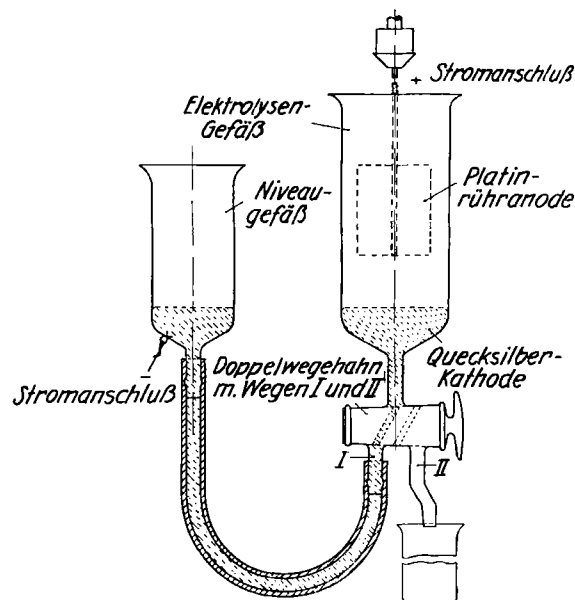


Abb. 16. Elektrolysierereinrichtung mit Quecksilberkathode.

In Abb. 16 ist eine solche Einrichtung zu ersehen, bestehend aus zwei Glasgefäßen, einem Niveaugefäß und einem Elektrolysengefäß, dessen Boden durch eine Quecksilberkathode gebildet wird. Der Quecksilberspiegel der Kathode ist durch Heben und Senken des ersten Gefäßes verstellbar und kann bis in den Weg I des Doppelwegehahnes gesenkt werden. Als Anode dient eine Platinrühranode nach Wölbing.

Etwa 10–100 mg der Probe werden im Platintiegel mit etwas Schwefelsäure (1 + 3) und Salpetersäure (1,4) in Lösung gebracht und die Lösungen bis zum Rauchen der Schwefelsäure eingengt. Unter Zugabe von etwas Kaliumbisulfat wird daraufhin nochmals kräftig bis zur Rotglut erhitzt, damit auch das in Form der Oxyde vorliegende Material restlos aufgeschlossen wird. Der Tiegelinhalt wird in Wasser aufgenommen und mit Natronlauge so lange versetzt, bis eine bleibende Fällung von Eisenhydroxyd entsteht. Durch Zugabe von 8 Tropfen konz. Schwefelsäure wird die nötige Säurekonzentration hergestellt und in der beschriebenen Apparatur etwa $\frac{1}{2}$ h elektrolysiert.

Zu diesem Zweck füllt man die Lösung in das Elektrolysengefäß, so daß die rührende Platinanode zum mindesten bis zur Hälfte in die Lösung eintaucht. Man elektrolysiert mit 2–4 A. Bei hohem Chromgehalt ist die höchste Stromstärke zu empfehlen. Nach beendeter Elektrolyse senkt man das Niveaugefäß, bis das Quecksilber im Elektrolysengefäß bis zum oberen Rand des Doppelwegehahnes absinkt (Strom eingeschaltet lassen). Darauf wird der Hahn gedreht und die Lösung fließt nun durch den Weg II in ein vorgelegtes Becherglas ab.

Man erhält auf diese Weise eine bis auf wenige Kubikzentimeter einengbare Lösung, die nur noch die vorhandenen Mengen Vanadin, Aluminium, Titan und Phosphor enthält. Bei höheren Mangannengen scheidet sich dieses nicht quantitativ an der Anode ab, auch kann leicht eine Spur Quecksilber in Lösung gehen. Auf diese beiden Faktoren muß, falls sie eine anschließende Bestimmung störend beeinflussen, Rück-

¹²⁾ Analyst 54, 141 [1929], vgl. Chem. Ztrbl. 1929, II, 75.

sicht genommen werden. Etwa in Lösung gegangenes Quecksilber kann leicht durch Zusatz einiger Tropfen Schwefelwasserstoffwasser ausgefällt werden. Mangan fällt man, falls es die beabsichtigte Reaktion stört, durch etwas Natronlauge und Wasserstoffperoxyd.

Weiterhin sind auch noch andere elektrolytische Trennungsvorgänge mit Platinelektroden mit gutem Erfolg zur Trennung in der Mikroanalyse anwendbar, auf die jedoch nicht näher eingegangen werden soll.

c) Die Trennung durch direkten Carbonataufschluß.

Während man allgemein in der Analyse einen Aufschluß zumeist anwendet, wenn das Probegut sich als säureunlöslich erweist, wird ein Aufschluß (vor allem Carbonataufschluß) bei Mikroanalysen oft zur Trennung der Bestandteile verwandt.

10–20 mg des Probegutes werden, falls es sich um oxydierte Produkte handelt, direkt mit 500 mg Soda aufgeschlossen. Handelt es sich um metallische Produkte, so werden sie entweder zuvor durch Rösten in Oxyde übergeführt oder im Platintiegel mit Säuren gelöst, die Lösung zur Trockne eingengt und die Salze aufgeschlossen. Wird eine Silicium- bzw. Kieselsäurebestimmung gewünscht, so scheidet man das Silicium an dieser Stelle ab. Der Aufschluß wird, falls notwendig, nach Veraschen des Rückstandes mit nochmals 500 mg Soda wiederholt. Die Schmelze wird mit 10 cm³ heißem Wasser aus dem Tiegel gelöst und die Lösung in eine Platinschale übergespült. Zur Reduktion des Mangans setzt man 1 Tropfen Alkohol zu und kocht kurz auf. Nunmehr werden Lösung und Fällung durch Filtration getrennt, wobei die Lösung zur Vermeidung von Aluminiumblindwerten wiederum in einer Platinschale aufgefangen wird. Sollen sehr geringe Mengen Aluminium bestimmt werden, so empfiehlt sich die Verwendung von Plexiglastrichtern⁴³⁾ bei der Filtration.

In der Lösung befinden sich, soweit vorhanden, nach einem solchen Aufschluß Aluminium als Aluminat, Chrom als Chromat, Vanadin als Vanadat, Molybdän als Molybdat, Wolfram als Wolframat und Phosphor als Phosphat.

Die einzige gefärbte Verbindung ist das Chromat, das in dieser Lösung direkt photometriert werden kann. Aluminium kann in dieser Lösung mit Hilfe der Eriochromcyaninreaktion und Molybdän durch die Rhodanreaktion bestimmt werden. Die Blindwerte der verwandten Chemikalien, vor allem der Soda, sind stets genau zu kontrollieren.

Im Rückstand befinden sich Eisen, Mangan, Nickel, Kobalt und Titan. Einzelne dieser Bestandteile können hier ohne Schwierigkeiten nebeneinander bestimmt werden. Müssen alle Bestandteile nebeneinander bestimmt werden, so empfiehlt sich eine weitere Trennung mit Ammoniak, wie sie im nächsten Abschnitt beschrieben wird.

d) Die Trennung mit Ammoniak unter Vermeidung der Ammonsalze.

Führt man Trennungen mit Ammoniak durch (z. B. Mangan und Eisen von Nickel, Kobalt und Kupfer), so befolgt man, um eine große Anreicherung von Ammoniumsalzen zu vermeiden, folgenden Weg:

Die salz- oder salpetersaure Lösung wird auf dem Wasserbad zur Trockne eingengt (nicht geröstet), die Salze werden mit 5 cm³ Wasser wieder in Lösung gebracht. Diese Lösung wird bis zum Sieden erhitzt und heiß in ein Gemisch von 10 cm³ Ammoniak (konz.) und 5 cm³ 3%iger Wasserstoffperoxydlösung eingegossen. Die Lösung, ~ 20 cm³, wird daraufhin bis zum Verschwinden der Sauerstoffblasen gekocht. Man läßt die Fällung kurz absetzen und filtriert. Befürchtet man eine unvollständige Trennung, so wiederholt man die Ammoniaktrennung nach Auflösen des Rückstandes in etwas Salzsäure und Wasserstoffsuperoxyd und Eindampfen der Lösung.

Die Filtrate werden vereinigt, die Lösungen bis auf wenige Kubikzentimeter eingengt, wobei das Ammoniak vertrieben wird und die Lösung nur geringe Mengen an Ammonsalzen enthält.

Die Bestimmung von Nickel und Kobalt kann dann nach dem elektrolytischen Verfahren vorgenommen werden.

Bei Betrachtung der beschriebenen Untersuchungsverfahren ist zu bemerken, daß diese zunächst nur Anfänge darstellen und noch wesentlich verbessert werden können. Immerhin führten schon die beschriebenen Verfahren zu mancherlei Erkenntnissen und praktischen Erfolgen. Hingewiesen sei hier auf die Arbeiten von H. Schotthy u. H. Hillenkamp⁴⁴⁾ über „Die Mitwirkung des Luftstickstoffs beim Fressen und beim Dauerbruch“ sowie von H. J. Wiester⁴⁵⁾ über „Stickstoffaufnahme beim Schleifen von weichem Eisen“ und G. Bandel⁴⁶⁾ über „Gefüge- und Eigenschaftsänderungen von hitzebeständigen Chrom-, Aluminium- und Chrom-Silicium-Stählen durch Stickstoffaufnahme“, bei denen Stahloberflächen in einigen hundertstel Millimetern Tiefe auf Stickstoff, vielfach in mehreren Schichten, untersucht wurden. Bei der Arbeit von H. Bennek⁴⁷⁾ über den „Einfluß des Phosphors auf die Anlaßsprödigkeit“ gelang es nach mechanischer Probenahme unter dem Mikroskop mit Hilfe einer Zahnbohrmaschine, Phosphoranreicherungen in bestimmten Gefügebestandteilen nachzuweisen. P. Schafmeister⁴⁸⁾ untersuchte „Korngrenzenkorrosion und Gefügeätzung bei Stahl mit 18% Cr und 8% Ni“, wobei trotz geringster Mengen sowohl die ausgeschiedenen Carbide als auch die an Chrom verarmten Grenzschichten der Kristalle vollständig analysiert werden konnten. Bollenrath-Cornelius u. Bunghardt⁴⁹⁾ beziehen sich bei „Untersuchungen über die Eignung warmfester Werkstoffe für Verbrennungskraftmaschinen“ auf unveröffentlichte Versuche von G. Bandel u. C. Carius und führen dabei Mikroanalysen von Zündern zerstörter Ventile an, die von uns durchgeführt wurden und für die Beurteilung der angewandten Werkstoffe von Bedeutung waren.

Zur näheren Erläuterung seien noch einige Beispiele der täglichen Praxis angeführt.

Bei einer Beanstandung von unlegiertem Material, das zu Drähten verarbeitet werden sollte, stellten sich auf der Drahtoberfläche Risse und Fehlstellen ein. Da das Material vollkommen den sonst üblichen Bedingungen entsprach, konnte der Grund nicht sofort erkannt werden. Unter der Lupe konnten einige feinste Metallsplittchen aus der Oberfläche isoliert werden, die durch Mikroanalyse einwandfrei als Teile des Zieheisens ermittelt wurden, das aus Chromstahl bestand und nicht mehr in einwandfreiem Zustand war.

An Blechen unbekannter Zusammensetzung wurden spektralanalytisch hohe Aluminiumgehalte (Größenordnung 10%) ermittelt, die durch gewichtsanalytische Bestimmung sich nicht feststellen ließen. Die Vermutung, daß das Blech mit einer Aluminiumschicht versehen sei, konnte mikroskopisch im Schliffbild nicht bestätigt werden. Die Mikroanalyse jedoch konnte zugunsten der Spektralanalyse eindeutig entscheiden. Während im Kern des Bleches nur 0,10% Aluminium vorhanden waren, konnten durch vorsichtiges Ablösen eines Oberflächenteiles in etwa $\frac{1}{1000}$ mm Tiefe 4,8% Aluminium ermittelt werden.

In anderen Fällen konnten in kleinsten Zunderstellen an empfindlichen Teilen aus hochlegiertem Werkstoff Salze und Fremdmetalle wie Blei und andere nachgewiesen werden, wodurch der zur Veränderung führende Vorgang erkannt und verhindert werden konnte.

Recht aufschlußreich sind Mikroanalysen bei der Untersuchung von größeren Einschlüssen. Als Beispiel sei hier ein Fall erwähnt, bei dem hauchdünne Risse im Barrenrahmen einer Lokomotive, die zur Beanstandung Anlaß gaben, auf die Existenz von Einschlüssen hinarwiesen. Die elektrolytische Isolierung ließ die in Abb. 2 gezeigten Gebilde hervortreten. Es handelte sich um hauchdünne glasartige Blättchen von höchstens 1 mg Gewicht. Die Analyse ergab die Zusammensetzung: SiO₂ 8,58, Al₂O₃ 83,00, MnO 6,70 und Rest FeO, wodurch diese Blättchen als Zusammenballungen von Desoxydationsprodukten gekennzeichnet waren.

Eingeg. 14. Oktober 1940. [A. 99.]

⁴⁴⁾ Techn. Mitt. Krupp 4, 74 [1936]; Stahl u. Eisen 56, 444 [1936].

⁴⁵⁾ Techn. Mitt. Krupp 4, 80 [1936]; Arch. Eisenhüttenwes. 9, 525 [1935/36].

⁴⁶⁾ Ebenda 11, 139 [1937/38].

⁴⁷⁾ Techn. Mitt. Krupp 3, 205 [1935]; Arch. Eisenhüttenwes. 9, 147 [1935/36].

⁴⁸⁾ Ebenda 10, 405 [1938/37].

⁴⁹⁾ Luftfahrtforschung 15, 509 [1938].

⁴³⁾ Plexiglas, ein organisches Produkt auf Acrylharzbasis. (Röhm & Haas A.-G., Darmstadt).