

Analytisch-technische Untersuchungen

Eine photometrische Kobaltbestimmung in Stählen mit Hilfe des Pulfrich-Photometers

Von Dr. E. BISCHOF und G. GEUER, Sömmerda

Rheinmetall-Borsig A.-G., Werk Sömmerda (Thür.)

Chemische, metallographische und physikalische Versuchsanstalt

Über photometrische Bestimmungsmöglichkeiten des Kobalts in legierten Stählen ist bis heute nur das Verfahren von Pinsl¹⁾ bekannt. Die colorimetrischen Arbeitsmethoden, die für die Ermittlung des Kobalts in reinen Salzlösungen anwendbar sind, sind auf Kobaltuntersuchungen im Stahl nicht ohne weiteres zu übertragen. Uns ist es nun gelungen, quantitative Messungen mit Hilfe des rosafarbenen Kobaltamminkomplexes²⁾ auszuführen. Voraussetzung für die Methode ist jedoch, daß die Legierungselemente des Stahls entfernt werden. Dies gelingt, wenn man den aufgelösten Stahl mit aufgeschlämmtem Zinkoxyd³⁾ versetzt, wobei sämtliche Metalle mit Ausnahme von Mangan und Nickel ausgefällt werden. Mangan scheidet sich als Braunstein aus, wenn die ammoniakhaltige Kobaltlösung oxydiert wird. Diese Brauneinsteinausscheidung läßt sich aber durch Ammonchlorid verhindern. Um stets den gleichen rosafarbenen Kobaltamminkomplex zu erhalten, ist ferner eine bestimmte Ammoniakmenge erforderlich. Nach Versuchen mit einem 4,9%igen Kobaltstahl liegt der günstigste Ammoniakgehalt bei 25 cm³ (Abb. 1). Bei zu wenig Ammoniak sieht die Lösung anstatt rosafarben braunrot aus. Zur Oxydation der Kobaltlösung genügen wenige Tropfen einer frischen 3%igen

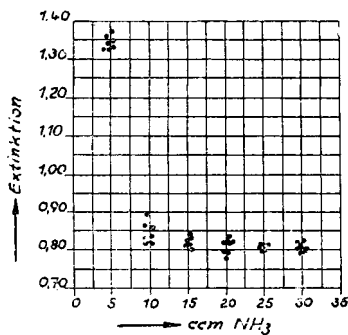


Abb. 1. Veränderung der Extinktion einer Kobaltamminklösung bei Anwendung verschiedener Mengen Ammoniak.

H₂O₂-Lösung. Wird zuviel H₂O₂ genommen, so treten aus der Lösung Sauerstoffbläschen aus, die sich an der Wandung der Küvette absetzen und zu falschen Meßergebnissen beim Photometrieren führen.

Arbeitsweise.

In einem 250 cm³ fassenden Meßkolben (mit möglichst weitem Hals) werden 1 g Späne mit 30 cm³ HCl (1:1) aufgelöst, mit HNO₃ oxydiert und zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird mit 10 cm³ HCl aufgenommen, mit Wasser verdünnt und mit ~7 cm³ konz. NH₃ abgestumpft. Ein Ausfällen der Hydroxyde ist zu vermeiden. Dann versetzt man die kochende Lösung unter kräftigem Umschütteln mit Zinkoxydmilch, bis blaues Lackmuspapier nicht mehr sauer reagiert — jedoch unter Vermeidung eines Überschusses an ZnO — und füllt nach dem Abkühlen auf 250 cm³ auf. 100 cm³ des Filtrates = 0,4 g Einwaage werden auf 1/3 eingengt und 2 cm³ HCl zugegeben. Die Lösung wird auf 20° abgekühlt, damit keine Trübung durch Ausfällen des Braunsteins eintreten kann. Das Ganze wird in einen 100-cm³-Meßkolben gegossen, mit 10 cm³ NH₄Cl, einigen Tropfen H₂O₂, 25 cm³ NH₃ versetzt und auf 100 cm³ Lösung aufgefüllt. Der Kobaltamminkomplex bildet sich innerhalb einiger Minuten.

Reagentien.

1. Salzsäure 1:1; 2. Salpetersäure, konz.; 3. Ammoniak, konz.;
4. Ammoniumchlorid, 25%ig;
5. Wasserstoffsuperoxyd, 3%ig.

Die Photometrierung wird mit der Hagephotlampe und dem Hg-Filter (546) ausgeführt. Als Vergleichslösung dient reines Wasser. Die Küvettengröße beträgt 50 mm. Die Eichkurve (Abb. 2) wurde mit einem legierten Kobaltstahl mit

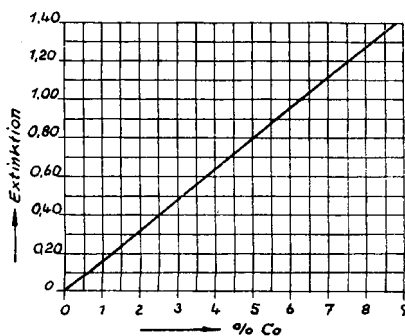


Abb. 2. Eichkurve für Kobaltstähle.

8,9% Co unter Hinzufügen von wechselnden Mengen Carbonyleisen hergestellt.

Probe	Kobaltgehalt %	Extinktion E	Eichfaktor f
1	0,89	0,16	5,5
2	1,78	0,31	5,7
3	3,56	0,57	6,2
4	5,34	0,85	6,2
5	7,12	1,13	6,3
6	8,90	1,42	6,2

Der mittlere Eichfaktor ergibt sich hieraus zu $f = 6,0$. Demnach ist: $c = E \cdot 6,0$ % Co.

Der Anwendungsbereich erstreckt sich auf die Untersuchung von Kobaltstählen bis zu einem Gehalt von 10% Kobalt.

Drei Werkzeugstähle mit verschiedenen Kobaltgehalten wurden einmal gewichtsanalytisch mit Nitroso-β-Naphthol und zum anderen photometrisch auf Kobalt untersucht und hierbei folgende Werte ermittelt:

Probe	Kobalt gewichtsanalytisch	Kobalt photometrisch
1	1,52	1,54
2	2,44	2,49
3	4,83	4,86

Sollwert nach Angabe des St. M. Pr. A. Berlin-Dahlem 4,9% Kobalt (Ni-frei).

Um den störenden Einfluß des Nickels zu untersuchen, wurde eine Reihe von Eisen-Nickel-Mischungen (pulverisiert) hergestellt und der Nickelgehalt so bemessen, daß er mit dem eines 1, 2, 4, 8 und 12%igen Nickelstahls übereinstimmt. Die schwach blaue Nickellammonsalzlösung wurde analog der Arbeitsvorschrift für die Kobaltbestimmung hergestellt und mit der Hagephotlampe und dem Hg-Filter (546) photometriert. Als Vergleichslösung diente reines Wasser. Die Küvettenlänge beträgt 50 mm.

Nickelgehalt %	Extinktion	Nickelgehalt %	Extinktion
1	0,01	8	0,094
2	0,025	12	0,14
4	0,05		

Aus den ermittelten Werten und der Kurve (Abb. 3) ist zu erkennen, daß die Extinktion bei niedrigen Nickelgehalten sehr gering ist. Kobaltstähle mit einem Nickelgehalt bis zu 1% beeinträchtigen u. E. nicht die quantitative Auswertung der Kobaltbestimmung. Aber auch bei höheren Gehalten an Nickel läßt sich die vorgeschlagene Kobaltbestimmung anwenden, wenn der entsprechende Extinktionswert für den Nickelgehalt von der Kobalttextinktion abgezogen

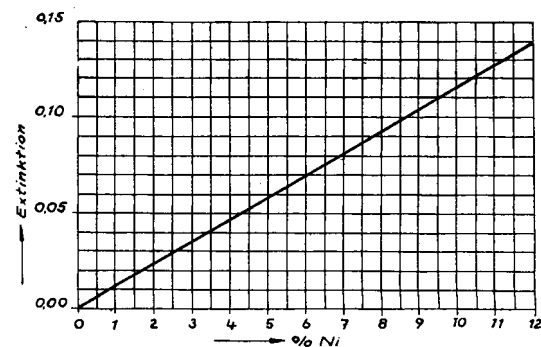


Abb. 3. Eichkurve für Nickelstähle.

wird. Dies setzt jedoch voraus, daß der Nickelgehalt vorher quantitativ bestimmt wird und eine Nickelkurve, wie sie von uns angefertigt worden ist, vorliegt. *Eingeg. 31. März 1941. [A. 21.]*

¹⁾ Arch. Eisenhüttenwes. 13, 331 [1939/40].

²⁾ B. S. Evans, Analyst 50, 389 [1925]; Chem. Ztbl. 1925 II, 2282.

³⁾ Kessler: Untersuchungs-Methoden f. Roheisen, Stahl u. Ferro-Legierungen. Verlag Enke, Stuttgart 1932, S. 60.