ETH zürich

ETH Library

Zur Kenntnis der Verteilung von Legierungselementen in Elektroschweissnähten von legierten Stählen

Doctoral Thesis

Author(s):
Knoepfel, Rudolf

Publication date:
1949

Permanent link:
https://doi.org/https://doi.org/10.3929/ethz-a-000109704

Rights / license:
In Copyright - Non-Commercial Use Permitted

This page was generated automatically upon download from the ETH Zurich Research Collection.
For more information, please consult the Terms of use.

Zur Kenntnis der Verteilung von Legierungselementen in Elektroschweißnähten von legierten Stählen

Von der
Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich
zur Erlangung der Würde eines Doktors
der technischen Wissenschaften
genehmigte

Promotionsarbeit

vorgelegt von

Rudolf Knoepfel

von Hundwil (App. a. Rh.)

Referent: Herr Prof Dr. W. D. Treadwell
Korreferent: Herr Prof. Dr. G. Trümpler

1949
Buchdruckerei Effingerhof A.G. Brugg

Leer - Vide - Empty

Meinem Vater in Dankbarkeit gewidmet.

Leer - Vide - Empty

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. W. D. Treadwell,

möchte ich für die stete Förderung meiner Arbeit und die vielen wertvollen Ratschläge meinen herzlichen Dank aussprechen.

Leer - Vide - Empty

Inhaltsverzeichnis

Seite

I. Einleitung 9

II. Nickelbestimmung 11

A. Literaturbesprechung 11

B. Experimenteller Teil 16

1. Apparatives 16
2. Maß- und Testlösungen 18
3. Versuche zur direkten maßanalytischen Bestimmung des Nickels mit Kaliumcyanid 19
4. Maßanalytische Bestimmung des Nickels nach Extraktion des Dimethylglyoximsalzes mit Chloroform 30

III. Chrombestimmung 33

A. Literaturbesprechung 33

B. Experimenteller Teil 37

1. Apparatives 37
2. Maß- und Testlösungen 37
3. Kolorimetrische Bestimmung des Chroms als Chromat durch Messung der Gelbfärbung mit dem Blaufilter Hg 436 . . 38
4. Extraktion des Eisens mit Äther-Salzsäure 40
5. Löslichkeitsprüfung von Cr(III)salz in Äther 42
6. Bestimmung des Chroms nach Eliminierung des Eisens . . 43
7. Kolorimetrische Bestimmung des Chroms nach Oxydation mit Perchlorsäure 44
8. Kolorimetrische Bestimmung mit Diphenylcarbazid nach Oxydation mit Perchlorsäure 46
9. Maßanalytische Bestimmung des Chroms nach Oxydation mit Perchlorsäure 46

IV. Zur Kenntnis der Trennung von Nickel und Chrom durch Hydroxydfällung 51

V. Siliciumbestimmung 55

A. Literaturbesprechung 55

B. Experimenteller Teil 58

1. Kolorimetrische Kieselsäurebestimmung 59
2. Studie über die Fällung der Kieselsäure 60
3. Siliciumbestimmung in Stahl 63

Seite

VI. Kohlenstoffbestimmung 65

A. Literaturbesprechung 65

B. Experimenteller Teil 67

1. Kohlenstoffbestimmung im zirkulierenden Gasstrom nach dem Barytverfahren 68

2. Kohlenstoffbestimmung im zirkulierenden Gasstrom und photoelektrische Bestimmung des Titrationsendpunktes . 78

3. Anwendung der Methode in der Gasanalyse 85

4. Anwendung der Methode zur Kohlenstoffbestimmung in technischem Aluminium 85

VII. Untersuchung der Schweißproben 87

1. Schweißproben und Entnahme der Analysenmuster 87

2. Untersuchung der Schweißproben auf Nickel, Chrom, Silicium und Kohlenstoff 88

3. Diskussion der Ergebnisse 88

VIII. Metallographische und röntgenographische Untersuchungen an den Schweißproben 92

1. Makrountersuchung der Proben 92

3. Mikrountersuchung der Proben 92

3. Röntgendurchstrahlung der Schweißnähte 93

4. Feinstrukturuntersuchung 93

IX. Zusammenfassung 94

I.

Einleitung

Schweißverbindungen werden im Stahlbau, bei Fahrzeugen, im Maschinen- und Apparatebau in immer steigendem Maße angewendet, am wichtigsten ist hierbei die elektrische Herstellung der Schweißung wegen der Leichtigkeit ihrer Ausführung und den hervorragenden Festigkeitseigenschaften. Das durch die Elektrode zugeführte Schweißgut wird hoch über seinen Schmelzpunkt erhitzt und verbindet sich dabei sehr vollkommen mit dem Grundmetall.

Es entsteht nun die Frage, wie sich bei der Schweißung die Legierungselemente innerhalb der Schweißnaht und beim Übergang in das Grundmaterial verteilen. Durch Diffusion und durch Luftoxydation können Abweichungen vom Durchschnittsgehalt auftreten, über die man zur Zeit noch wenig unterrichtet ist.

Auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. W. D. Treadwell habe ich es nun unternommen, die Verteilung von Legierungselementen in der Schweißnaht durch sehr genaue chemische Analyse dünner Schichten zu studieren. Zu dem Zweck wurden geeignete exakte Halbmikroverfahren ausgearbeitet und mit den gewonnenen Methoden elektrogeschweißte Nähte von typischen Stählen, welche mir freundlicherweise von der A.G. Brown Boveri & Cie. in Baden zur Verfügung gestellt wurden, untersucht.

Leer - Vide - Empty

II.

Nickelbestimmung

A. Literaturbesprechung

Th. Moore[1] hat als erster Nickelion mit Kaliumcyanid titriert. Die Bindung des Cyanidions erfolgt in zwei Stufen. Zunächst entsteht das schwerlösliche Nickelcyanid, welches von zwei weiteren Cyanionen zum Komplex $[Ni(CN)_4]''$ wieder gelöst wird. Führt man die Titration im Sinne der oben erwähnten Reaktion durch Zusatz von Kaliumcyanid zu vorgelegtem Nickelsalz aus, so läßt sich ein Mehrverbrauch von Kaliumcyanid nur schwer vermeiden, weil sich der Niederschlag von Nickelcyanid nur langsam im Überschuß von Cyanid löst. Wenn man nach *Th. Moore* in ammoniakalischer Lösung arbeitet, verläuft die Reaktion nach:

$$[Ni(NH_3)_6]^{\cdot\cdot} + 4\,CN' \longrightarrow [Ni(CN)_4]'' + 6\,NH_3$$

ohne Bildung eines Niederschlages. Zur Bestimmung des Endpunktes setzt *Th. Moore*[2] etwas Kaliumjodid und eine Spur Silbernitrat zu, wodurch eine feine Trübung von Silberjodid in der ammoniakalischen Lösung entsteht. Nachdem der Nickelcyankomplex vollständig gebildet ist, bewirkt schon ein sehr geringer Überschuß an Kaliumcyanid eine Auflösung der Silberjodidtrübung. Dieser Klärungspunkt ist recht genau zu beobachten. Der Wirkungswert der Cyankaliumlösung in Bezug auf die verwendete Silberlösung wird in einem besonderen Versuch ermittelt, während für den Wirkungswert gegenüber Nickelion eine Vergleichstitration mit einer genau bekannten Nickellösung empfohlen wird, wobei die Titerstellung unter möglichst ähnlichen Bedingungen ausgeführt werden muß.

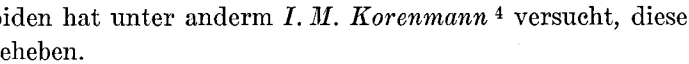
Es handelt sich nun darum, die wichtigsten Vorschriften zur Ausführung der Titration zu vergleichen, um die für eine genaue Mikrobestimmung geeignetsten Bedingungen zu ermitteln.

---

[1] Chem. News **72**, 92 (1895); cf. W. D. *Treadwell*, Kurzes Lehrbuch der analyt. Chemie Bd. II, S. 628 (1930).

[2] l. c.

E. Müller[3] hat gezeigt, daß trotz großem Nickelüberschuß das Silberjodid vom Kaliumnickelcyanid merklich angegriffen wird:



$$AgJ + [Ni(CN)_4]'' \longrightarrow [Ag(CN)_2]' + Ni(CN)_2 + J'$$

Diese Rückreaktion ist jedoch so geringfügig, daß unter geeigneten Versuchsbedingungen doch eine recht genaue Nickeltitration möglich wird.

Insbesondere bei höheren Salzkonzentrationen der Lösung hat das verwendete AgJ die Neigung zum Ausflocken. Durch Zusatz von Schutzkolloiden hat unter anderm *I. M. Korenmann*[4] versucht, diese Störung zu beheben.

R. Ripan[5] beschreibt die maßanalytische Bestimmung des Nickelions mit Kaliumcyanid und Diphenylcarbazon als Farbindikator. Diphenylcarbazon gibt mit Nickelion eine Rotfärbung, die in gesättigter Natriumacetatlösung bei p_H 9 besonders intensiv ist. Ein abgemessenes Volumen der Kaliumcyanidlösung wird mit 0,3 % des Indikators versetzt und mit der Nickellösung titriert. Sobald in der Lösung die erste Spur von freien Nickelionen auftritt, erscheint die rote Farbe des Nickeldiphenylcarbazonkomplexes.

Die Titration nach *Th. Moore*[6], wie auch ihre Modifikationen, die mit Indikatoren arbeiten, werden an Genauigkeit durch die elektrometrische Endpunktbestimmung übertroffen. Die potentiometrische Nickelbestimmung ist daher für die Nickelbestimmung in Stahl vorgeschlagen worden, wobei zahlreiche Varianten gewählt werden mußten, um die störende Wirkung der Begleitmetalle auszuschalten.

Es handelte sich bei der cyanometrischen Nickeltitration darum, für die an sich exakt verlaufende Komplexbildung die genaue Endpunktbestimmung zu finden. Im Falle der elektrometrischen Titration entsteht vor allem die Frage nach der zweckmäßigen Potentialsonde für das Auftreten der ersten Spur von Cyanionen am Ende der Titration. Nach den Beobachtungen von *E. Müller*[7] über das Verhalten von AgJ sieht man, daß ein möglichst schwerlösliches Silbersalz zum Aufbau der Potentialsonde verwendet werden sollte. In der Tat sind mit der Silbersulfidsonde sehr gute Resultate erzielt worden.

---

[3] Z. anal. Ch. **61**, 457 (1922).

[4] Betriebs-Lab. **5**, 736 (1936); Org. russ. cf. C. **1937**, I, 1742.

[5] Z. anal. Ch. **118**, 308, (1939).

[6] l. c.

[7] l. c.

Im Prinzip sollte eine Nickelsonde für die Titration verwendbar sein. In der Tat erwähnen *S. Glasstone und J. C. Speakmann*[8], daß die Titration mit einer Nickelsonde ausgeführt werden kann. *E. Müller und H. Lauterbach*[9] stellten aber fest, daß eine Nickelsonde auf Cyanidionen ungenügend scharf anspricht. *E. Müller und W. Schluttig*[10] haben jedoch die Beobachtung gemacht, daß eine Silbersonde als Indikatorelektrode für Cyanionen verwendbar ist. Auch mit einer Platinsonde kann der Endpunkt bestimmt werden, wenn auch dieselbe in nicht reversibler Weise reagiert. Viel besser eignet sich eine Silbersonde mit einem schwerlöslichen Silbersalz als Bodenkörper. Nach *E. Müller*[11] sollten bei der Titration einer Nickellösung mit Kaliumcyanid zwei Potentialsprünge zu erwarten sein. Es zeigt sich aber, daß dies kaum der Fall ist. Der erste Sprung, welcher bei beendigter Fällung des Nickelcyanids auftreten sollte, wird nicht deutlich wahrgenommen. Auch der zweite Sprung am Ende der Komplexbildung wird bei vorangegangener Fällung von Nickelcyanid unscharf. Der Grund liegt nach *E. Müller* darin, daß das einmal gebildete Nickelcyanid sehr schnell altert und nun zur Auflösung einen beträchtlichen Überschuß an Kaliumcyanid benötigt.

Der zweite Sprung tritt jedoch scharf in Erscheinung, wenn das Nickelsalz als ammoniakalischer Tartrat- oder Citratkomplex vorliegt.

Gute Potentialsprünge werden stets erhalten, wenn man die vorgelegte Cyanidlösung mit einer neutralen Nickellösung titriert. Bei intensivem Rühren entsteht höchstens eine vorübergehende Trübung von Nickelcyanid, die sich aber im Überschuß von Cyanid sofort wieder löst.

Ein scharfer Endpunkt wird auch erhalten, wenn man einen Überschuß von Kaliumcyanid zu einer ammoniakalischen Nickellösung zufügt und diesen hierauf mit einer Silbernitratlösung zurücktitriert.

Besonders eingehend wurde die potentiometrische Nickelbestimmung in Stahl von *W. Hiltner und W. Grundmann*[12] bearbeitet. Die potentiometrische Nickelbestimmung in Stahllösungen mit einer Silbersonde als Indikatorelektrode hat den großen Nachteil, daß beim Arbeiten in Gegenwart von Ferrisalzen, Mangan- und Chromsalzen die Silbersonde infolge Oxydation passiviert wird. Wohl gelingt es, durch komplexe Bindung mit Citrat oder Tartrat, diese Metalle gegen Cyanionen in-

---

[8] Analyst **55**, 93 (1930).

[9] Z. anal. Ch. **61**, 457 (1922).

[10] Z. anal. Ch. **65**, 360 (1924/25).

[11] Elektrometrische Maßanalyse, S. 138 ff. (1942).

[12] Arch. Eisenhüttenw. **7**, 461 (1934).

different zu machen. Nach *W. Bohnholzer*[13] bleibt aber auch dann noch die störende Wirkung der Ferrisalze bestehen.

Aber auch vom Mn(II)ion sind offenbar Störungen zu erwarten wegen der stark negativen Potentiale, welche Mn(II)-Cyankomplexe nach den vorliegenden Messungen aus dem hiesigen Laboratorium aufweisen[14].

Nach *Th. Heczko*[15] können mit einer möglichst kleinen Silbersonde brauchbare Resultate erhalten werden, was jedoch *W. Hiltner und W. Bohnholzer*[16] bestreiten. *W. Hiltner*[17] konnte indessen zeigen, daß eine Silberelektrode „zweiter Art", d. h. eine Elektrode aus einem schwerlöslichen Silbersalz, vor allem Silbersulfid, als Sonde gut geeignet ist. Silberjodid ist dagegen wegen seiner merklichen Löslichkeit in Ammoniak weniger gut brauchbar. Silbersulfid ist in ammoniakalischer Lösung praktisch unlöslich und wird erst, wenn der Nickelcyankomplex fertig gebildet ist, durch Spuren von Cyanid merklich angegriffen. Die Silbersulfidsonde spricht auch in Gegenwart von komplex gebundenem Ferrisalz richtig an.

Hinsichtlich des Einflusses von freiem Ammoniak und Ammonsalzen gehen die Ansichten der verschiedenen Autoren auseinander. *Th. Heczko* setzt nur soviel Ammoniak zu, daß dessen Geruch eben wahrnehmbar ist, sowie einige Gramme Ammonchlorid zur Herabsetzung der Hydroxylionenkonzentration. *W. Bohnholzer* setzt bei der Titration konzentriertes Ammoniak zu und findet, daß Ammonsalze infolge der Herabsetzung der Hydroxylionenkonzentration stören, sobald ihre Menge diejenige des freien Ammoniaks übertrifft. Im Äquivalenzpunkt enthält die Lösung eine meßbare Menge von freier Cyanwasserstoffsäure, deren Betrag mit dem Ammonsalzgehalt der Lösung ansteigt. Da die freie Blausäure den Komplex $[Ni(CN)_4]''$ nicht zu bilden vermag, wird in der zu wenig alkalischen Lösung der Endpunkt bei zu großem Cyanidverbrauch unscharf. Auch *W. Hiltner* fand bei der cyanometrischen Nickeltitration in Stahl bei reichlichem Ammoniakzusatz die besten Endpunkte.

Bei der Titration von Kaliumcyanid mit Silbernitrat beobachtete *W. Bohnholzer* bei verschiedenen Ammoniakkonzentrationen keine Verschiebung des Endpunktes. Mit steigender Ammoniakkonzentration wird das Umschlagspotential immer negativer und die Steilheit der

---

[13] Z. anal. Ch. **87**, 401 (1932).

[14] Helv. **24**, 152 (1941).

[15] Z. anal. Ch. **78**, 335 (1929).

[16] l. c.

[17] Z. anal. Ch. **95**, 37 (1933).

Potentialkurve nimmt im Wendepunkt ab. Trägt man die gemessenen Umschlagspotentiale gegen den Logarithmus der Ammoniakkonzentration auf, so erhält man eine Gerade. Bei Anwesenheit von aufgeschlämmtem Eisenhydroxyd tritt eine Verschiebung des Wendepunktes ein, die um so größer ist, je weniger freies Ammoniak in der Lösung enthalten ist und je größer der Cyanidüberschuß ist. Diese Verschiebung des Wendepunktes kann durch Zugabe von Natronlauge behoben werden. Ein weiterer Fehler kann durch anwesende Mangansalze bewirkt werden, da diese ebenfalls stabile Cyankomplexe bilden [18]. Mangansalze müssen aus diesem Grunde zuerst mit Phosphat ausgefällt werden.

W. Hiltner und W. Grundmann stellen in ihrer bereits mehrfach zitierten Arbeit fest, daß Nickel bei Gegenwart von starkem Ammoniak ohne Fehler neben Mangan, Chrom und Eisen titriert werden kann, wenn man der Lösung Wein- oder Citronensäure zusetzt. Kupfer und Kobalt stören die Titration wegen der Bildung von Cyankomplexen.

Die optimalen Titrationsbedingungen hat *N. Chlopin* [19] folgendermaßen zusammengefaßt:

1. Zum Lösen von 0,5 g der nickelhaltigen Einwage genügen 25 ccm Schwefelsäure 1 : 5, die Oxydation soll mit 2–3 ccm konz. Salpetersäure in der Siedehitze erfolgen, Verdünnung ist zu vermeiden.
2. Die Menge Ammonsalz soll 15 ccm 25 % Ammonchlorid nicht übersteigen.
3. Zur Neutralisation und Erzeugung von alkalischem Medium sind 30 ccm Ammoniak d = 0,92 genügend.
4. Zur Stabilisierung der Cyanidlösung ist ein Zusatz von 2,5 g Kaliumhydroxyd pro Liter notwendig.

Für die Titration wird vielfach, so auch von *Hiltner und Grundmann,* die Verwendung einer gegengeschalteten Umschlagselektrode empfohlen. *Weihrich* [20] verwendet ein Gemisch gleicher Volumenteile 0,2-n. Kaliumjodid und 0,1-n. Silbernitrat, in welches ein Silberdraht eintaucht. *Hiltner* überzieht einen Silberdraht elektrolytisch mit Silberchlorid und taucht ihn in eine Lösung von 1-n. Kaliumchlorid.

Die Potentialmessungen werden in der Regel mit Röhrenvoltmetern vorgenommen.

---

[18] cf. Helv. **24**, 152 (1941).

[19] Betriebs-Lab. **7**, 239 (1938); Org.russ.cf. C. **1938**, II, 1283.

[20] Arch. Eisenhüttenw. **14**, 55 (1940/41).

B. Experimenteller Teil

1. Apparatives

Potentialmessung: Zur Messung der Potentiale bei den Titrationen wurde anfänglich eine normale Kompensationsschaltung nach *Poggendorf* [21] verwendet. Später wurden alle Titrationen mit einem Präzisionskompensator [22] durchgeführt, er gestattete eine Messgenauigkeit von ½ mV.

Titrationsgefäße: Für die Ausführung der Titrationen wurde ein Universaltitrierkolben verwendet, wie er im hiesigen Laboratorium entwickelt wurde [23].

Bezugselektroden: Es wurden nach Fig. 1 konstruierte Durchflußelektroden verwendet, welche ohne Stromschlüssel direkt in die Lösung eintauchten. Der hakenförmige kapillare Ausfluß verhinderte das Ausfließen der Lösung vollständig. Gemessen wurde in allen Fällen die Kette:

$$Hg / Hg_2Cl_2, KCl \text{ gesättigt} //$$

mit einem Potential von + 245,8 mV (25° C) [24], bezogen auf die Normalwasserstoffelektrode. Nach jeder Titration wurde durch Öffnen des Hahns etwas frische Lösung nachgefüllt, wonach die Elektrode sofort wieder verwendungsbereit war.

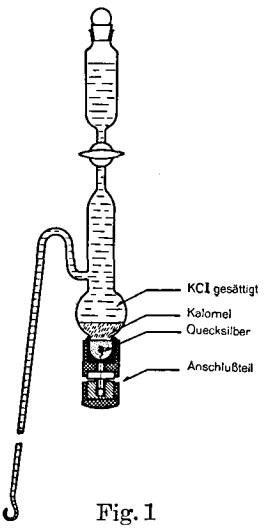


Fig. 1

[21] *Ostwald,* Handbuch der physikochem. Messungen, S. 546 (New York 1943).

[22] Im hiesigen Laboratorium von Dr. *H. Kubli* entwickelt.

[23] Helv. **24**, 1067 (1941).

[24] Handbook of Chemistry and Physics 1941/42, S. 1324.

Büretten: Zur Messung der Maßlösung wurden drei verschiedene Arten von Büretten verwendet:

1. Normale Präzisionsbüretten von 2—5 ccm Inhalt;
2. Wägebüretten;
3. Kapillarbüretten.

Um die Nachteile der normalen Büretten (Nachflußfehler, Temperatureinfluß) auszuschalten, wurden auch Wägebüretten verwendet (Fig. 2).

Dieses Modell faßte 50 ccm Lösung und hatte einschließlich eines leichten Metallfußes ein Gewicht von rund 125 g. Zur ungefähren Dosierung der Reagensmenge war eine ccm-Teilung angebracht. Um die Lösung zum Ausfließen zu bringen, wurde bei A ein Gummischlauch aufgesetzt und mit Preßluft ein leichter Überdruck ausgeübt. Die hierzu verwendete Einrichtung ist in Fig. 3 schematisch dargestellt. Bei richtig eingestellter Luftmenge (mittels Ventil 2) genügte ein leichtes Betupfen mit dem Finger bei 6, um an der Bürette einen Tropfen von ca. 15 mg (rund 0,015 ccm) austreten zu lassen. Die Bürettenspitze war kapillar ausgezogen und um das Hängenbleiben von Tropfen zu vermeiden, paraffiniert. Zur Wägung der Büretten verwendete ich eine gedämpfte Halbmikrowaage[25], die ganze Skala entsprach 1 g und war auf 10 mg genau geteilt. $^1/_{10}$ mg konnten geschätzt werden. Maximalbelastung der Waage: 200 g.

Für die Mikrotitrationen wurden Kapillarbüretten verwendet, die ich mir aus Thermometerkapillaren nach den Angaben von *G. Hoepe*[26] hergestellt hatte.

Die Kapillare wurde durch mehrmaliges Auswägen mit reinstem Quecksilber geeicht und hatte pro cm ein Volumen von $2{,}117 \cdot 10^{-3}$ ccm. Die Flüssigkeit wurde

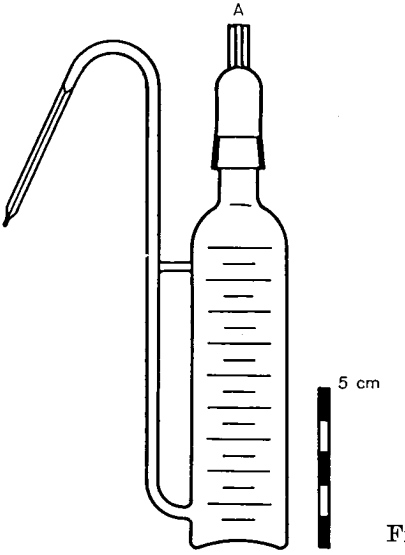
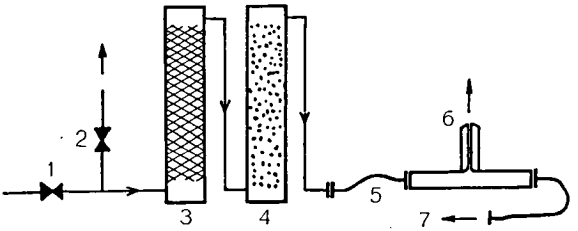


Fig. 2

[25] Waagenfabrik *Max Keller,* Zürich 4; Type Oe 2.

[26] Diss. E.T.H. Zürich 1940, S. 11.



1 Hahn des Preßluftnetzes
2 Regulierventil für Luftmenge
3 Wattefilter
4 Natronkalkturm
5 Schlauchverbindungen
6 T-Stück mit Kapillare
7 zur Wägebürette

Fig. 3

durch einen Quecksilberfaden verdrängt. Zu diesem Zwecke wurde ein Stück Vakuumschlauch auf der einen Seite mit einem Stück Glasstab verschlossen, mit Quecksilber gefüllt und am Ende der Kapillare angebracht. Mit einem Quetschhahn konnte das Quecksilber in die Kapillare getrieben werden. Diese einfache Anordnung hat sich bestens bewährt.

2. Maß- und Testlösungen

Nickellösungen: Als Nickellösungen dienten Lösungen von reinstem Nickelsulfat „Merck" in vierfach destilliertem Wasser.

Kaliumcyanidlösungen: Die Kaliumcyanidlösungen wurden ebenfalls aus einem Merck'schen Präparat hergestellt. Zur Stabilisierung der Kaliumcyanidlösungen wird vielfach ein Zusatz von Kalilauge empfohlen. *H. Großmann* [27] empfiehlt 5 g KOH/l, *N. Chlopin* [28] einen solchen von 2,5 g/l.

Ich berechnete die zur Stabilisierung notwendige Lauge auf Grund des Hydrolysengleichgewichtes der Cyanwasserstoffsäure. Die Hydrolyse der Blausäure erfolgt als die einer schwachen Säure gemäß:

$$CN' + HOH \longrightarrow HCN + OH' \qquad (1)$$

Für die Hydrolyse des Salzes einer starken Base mit einer schwachen Säure gilt bekanntlich:

$$k_{Hydr.} = \frac{C_{Säure} \cdot C_{Base}}{C_{Salz}} = \frac{k_{Wasser}}{k_{Säure}} \qquad (2)$$

Nimmt man an, daß die Konzentration des Anions durch die Hydrolyse nicht merklich geändert wird; gleichzeitig aber die Hydrolysenalkalität viel größer ist als diejenige des Wassers, diese letztere also vernachlässigt werden kann; dann ist nach (1) die Hydroxylionenkonzentration gleich der Konzentration an undissoziierter Blausäure. Es muß also nach (2) weiter gelten:

$$C_{[OH']} = \sqrt{\frac{k_W \cdot C_{[CN']}}{k_{HCN}}} \qquad (3)$$

[27] Chem. Ztg. **32**, 1223 (1908).

[28] l. c.

Für eine 0,2-n. Kaliumcyanidlösung erhält man:

$$C_{[OH']} = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 2 \cdot 10^{-1}}{7 \cdot 10^{-10}}} = 1{,}69 \cdot 10^{-3}$$

Diese Alkalität entspricht 0,095 g KOH/l. Um die Lösungen gegen den Einfluß der Luftkohlensäure etwas unempfindlicher zu machen, wurden pro Liter Lösung 0,2 g reinste Kalilauge zugesetzt. Die Titerstellung wurde entweder mit einer Nickelsulfatlösung oder einer Silbernitratlösung vorgenommen.

3. Versuche zur direkten maßanalytischen Bestimmung des Nickels mit Kaliumcyanid

Es erschien mir vor allem wichtig, die sich zum Teil widersprechenden Ansichten der in der Literaturübersicht erwähnten Autoren einer kritischen Betrachtung zu unterziehen. Untersucht wurde speziell der Einfluß des freien Ammoniaks und der Ammonsalze auf die Genauigkeit des Endpunktes und die Leistungsfähigkeit der vorgeschlagenen Potentialsonden.

Wie in der Literaturübersicht bereits erwähnt wurde, wird von einigen Autoren die Verwendung einer Nickelsonde für die potentiometrische Nickelbestimmung empfohlen, von andern jedoch abgelehnt. Ich führte daher die folgenden Kontrollversuche aus.

a) Titration mit der Nickelsonde:

Aus reinstem Elektrolytnickelblech wurde ein Streifen von ca. 1 × 1 mm herausgeschnitten und mit Piceïn in ein Glasrohr eingekittet, die Sonde wies eine Länge von 20 mm auf.

0,5 Millimole Nickel als Nickelsulfat wurden mit 2 ccm konz. NH_3 und 0,1 g Ammonnitrat versetzt. Totalvolumen der Lösung 20 ccm. Diese Lösung wurde mit einer eingestellten 0,2-n. KCN-Lösung titriert. Die Potentiale stellten sich nicht konstant ein und wanderten auch noch nach längerer Zeit. Das Anfangspotential in der Lösung betrug $\varepsilon_H = +108$ mV und erreichte nach einer Stunde den annähernd konstanten Wert von $\varepsilon_H = +260$ mV. Ich versuchte, in einem neuen Ansatz, durch rasche Titration eine auswertbare Titrationskurve zu erhalten. Die erhaltene Potentialkurve war aber sehr unstetig, allerdings war ein kleiner Potentialsprung festzustellen, er betrug jedoch nur rund 25 mV (Umschlagspot. + 234 mV). Eine genau gleich ausgeführte Titration mit der noch genauer zu beschreibenden Ag_2S-Sonde ergab eine einwandfreie Titrationskurve mit einem Potentialsprung von 160 mV und einem Umschlagspotential von — 196 mV.

Auswertung der Kurven:

	Endpunkt ber.	Endpunkt gef.
Verwendete Sonde	ccm 0,2-n. KCN	ccm 0,2-n. KCN
Silbersulfid	10,00	9,97
Reinnickel	10,00	9,95

Trotz der befriedigenden Genauigkeit in der Bestimmung des Endpunktes wurden diese Versuche nicht weitergeführt, da bei der Unsicherheit und Inkonstanz der gemessenen Potentiale nicht mit einer genügenden Genauigkeit zu rechnen war.

In Übereinstimmung mit *E. Müller* und *H. Lauterbach*[29] stellte ich fest, daß eine Nickelsonde für die cyanometrische Nickeltitration nicht geeignet ist.

b) Titration mit der Silbersonde:

Ein 1 mm dicker Feinsilberdraht wurde mit Paraffin derart in ein Glasrohr eingekittet, daß die Sonde 20 mm lang war. Die Elektrode wurde vor Gebrauch mit Salpetersäure gereinigt.

Titration reiner Nickellösung: Bei der Titration von Nickellösungen mit Kaliumcyanid und der Silbersonde konnte festgestellt werden, daß der erste zu erwartende Potentialsprung bei völliger Fällung des Nickels als Nickel(II)cyanid nicht indiziert wird. Nur ganz ausnahmsweise wurde ein kleiner Potentialsprung festgestellt, jedoch trat dieser beträchtlich nach dem stöchiometrisch berechneten Endpunkt auf. Die Einstellung der Potentiale erfolgte langsam.

Titrationsbeispiel: Vorgelegt wurden 25,3 mg Nickel als Sulfat, Volumen der Lösung 50 ccm, Titration mit 0,1-n. Kaliumcyanid.

	mg Nickel ber.	mg Nickel gef.
bis zum 1. Sprung $Ni(CN)_2$	12,65	18,4
bis zum 2. Sprung $[Ni(CN_4)]''$	25,3	26,9

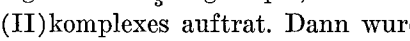
Es zeigt sich also, daß die direkte Titration von Nickelsalzen mit KCN ganz unbrauchbare Resultate ergibt; diese Beobachtung deckt sich mit den in der Literatur mitgeteilten Resultaten.

Titration des Hexamminnickel(II)komplexes: Nach *E. Müller*[30] soll die Titration von Nickelsalzen mit Kaliumcyanid dann zu brauchbaren Resultaten führen, wenn das Nickel als komplexes Salz vorliegt. Diese Angaben konnte ich für das Hexamminnickel(II)sulfat bestätigen. Die

[29] l. c.

[30] l. c.

Potentialeinstellung erfolgte rasch und die Potentiale blieben konstant. Die im vorhergehenden Abschnitt erwähnte Andeutung eines 1. Potentialsprunges am Ende der Reaktion:



$$Ni^{\cdot\cdot} + 2\,CN' \longrightarrow Ni\,(CN)_2$$

war in keinem Falle zu beobachten.

Titrationsbeispiel: 25,3 mg Nickel als Nickelsulfat in 20 ccm Wasser. Alsdann wurde so lange 2-n. NH_3 zugetropft, bis die tiefblaue Farbe des Hexamminnickel(II)komplexes auftrat. Dann wurden noch 1 ccm konz. Ammoniak zugegeben und die Lösung auf 50 ccm verdünnt. Titriert wurde mit 0,1-n. KCN.

mg Nickel	ber. 25,3	gef. 25,05

Titration der citrat- und ammoniakhaltigen Lösung: Im Hinblick auf die Stahlanalyse ist es von Bedeutung, daß die Titration des Nickels auch in citrathaltiger Lösung vorgenommen werden kann, da die Citronensäure die komplexe Bindung des Eisens übernehmen kann. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Citronensäure und Ammoniak scheint aber dennoch das Ammoniak die komplexe Bindung des Nickels zu übernehmen, da die in solchen Lösungen erhaltenen Titrationskurven mit denjenigen der nur Ammoniak enthaltenden Lösungen fast völlig identisch sind. In der Tat tritt in einer Citronensäure enthaltenden Lösung, die gelbgrünlich gefärbt ist, bei Zugabe von Ammoniak sofort die blaue Farbe des Nickelhexamminkomplexes auf.

Titrationsbeispiel: Vorgelegt 25,3 mg Nickel als Nickelsulfat. Es wurden 0,5 g kristallisierte Citronensäure und 2 ccm konz. NH_3 zugesetzt und die Lösung auf 50 ccm verdünnt. Titration mit 0,1-n. KCN, wobei sich die Potentiale sehr leicht und konstant einstellten.

mg Nickel	ber. 25,3	gef. 25,4

Titration nach Zugabe von einem Überschuß an Cyanid mit Silbernitrat: In der Literatur wird auch vorgeschlagen, die Ausfällung von Nickel(II)cyanid dadurch zu verhindern, daß ein Überschuß von Cyanid rasch zugegeben und dieser dann mit einer eingestellten Silberlösung zurücktitriert wird. Eine Orientierung über das Gleichgewicht ergibt sich aus den folgenden Gleichungen.

Die Gleichgewichtskonstante der Komplexbildung nach:

$$Ag^{\cdot} + 2\,CN' \longrightarrow [Ag(CN)_2]'$$

$$k = \frac{[Ag^{\cdot}] \cdot [CN']^2}{[Ag(CN)_2']} = 8{,}8 \cdot 10^{-22}$$

haben *G. Bodländer* und *W. Eberlein*[31] bestimmt. Die entsprechende Gleichgewichtskonstante für den Nickelcyankomplex $[Ni(CN)_4]''$ hat *G. Sartori*[32] durch Messungen mit dem Polarographen bestimmt und gibt den Wert von

$$k = \frac{[Ni^{\cdot\cdot}]\,[CN']^4}{[Ni(CN)_4'']} = 3{,}45 \cdot 10^{-16} \qquad \text{an.}$$

K. Masaki[33] berechnet die Komplexkonstante von Nickel(II)cyanid aus EMK-Messungen und findet: $k = 0{,}54 - 1{,}00 \cdot 10^{-12}$.

Der Vergleich zeigt, daß bei beendigter Bildung des Nickelkomplexes auch schon eine merkliche Bildung des Silberkomplexes stattgefunden haben muß, worauf schon *E. Müller*[34] hingewiesen hat. Es ist daher sehr wichtig, den Silberindikator in sehr kleiner Konzentration anzuwenden, was durch die Benutzung einer Silbersulfidsonde in befriedigender Weise gelingt. Die Cyanidlösung wurde als 1-n. Lösung zugegeben und der Überschuß in der Regel mit einer mindestens zehnmal verdünnteren Silberlösung zurücktitriert. Nach *E. Müller* erhält man bei der Titration einer Cyanidlösung mit einer Silberlösung zwei Potentialsprünge entsprechend den beiden Reaktionen:

$$2\,CN' + Ag^{\cdot} \longrightarrow [Ag(CN)_2]'$$

und

$$[Ag(CN)_2]' + Ag^{\cdot} \longrightarrow 2\,AgCN$$

Nach unseren Beobachtungen wird in ammoniakalischer Lösung, wie dies bei der Rücktitration des Cyanidüberschusses bei der Nickeltitration der Fall ist, der zweite Sprung nicht indiziert. Die Erklärung ist darin zu suchen, daß das zugesetzte Silbernitrat sofort mit dem Ammoniak unter Komplexbildung reagiert, dabei wird, wie die Löslichkeit des Silbercyanids in Ammoniak beweist, das Löslichkeitsprodukt des Silbercyanids ($L = 2{,}2 \cdot 10^{-12}$)[35] nicht erreicht.

---

[31] Z. anorg. Ch. **39**, 197 (1904).

[32] Gazz. chim. ital. **66**, 688 (1936); cf. C. **1937**, I, 2568.

[33] Z. physikal. Ch. **A**, **159**, 223 (1932).

[34] Z. anal. Ch. **61**, 457 (1922).

[35] Handbook of Chemistry and Physics 1941/42, S. 1340.

Titrationsbeispiel: 25,3 mg Nickel als Sulfat wurden mit 2 ccm konz. Ammoniak versetzt und 2 ccm 1-n. Kaliumcyanidlösung zugegeben. Der Überschuß an KCN wurde mit einer 0,01-n. Silbernitratlösung zurücktitriert.

mg Nickel	ber. 25,3	gef. 25,1

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß sich eine Silbersonde für cyanometrische Titrationen, insbesondere für die cyanometrische Bestimmung von reinen Nickellösungen gut eignet. Fehler infolge Lösung der Sonde durch Cyanid bei Gegenwart von Luftsauerstoff nach der Gleichung:

$$2\,Ag + 4\,CN' + H_2O + \tfrac{1}{2}\,O_2 \longrightarrow 2\,[Ag(CN)_2]' + 2\,OH'$$ [36]

treten auch bei langsamem Titrieren nicht auf.

Titration von Nickel in Gegenwart von durch Citrat gebundenem Eisen: Um das Verhalten der Silbersonde in dem wichtigen Fall der Anwesenheit von komplex gebundenem Ferrisalz zu untersuchen, stellte ich mir eine Lösung folgender Zusammensetzung her:

116 mg Ni als $NiSO_4$ = 10 % der Einwage
1044 mg Fe als $FeCl_3$ = 90 % der Einwage

Die Salze wurden in wenig Wasser gelöst, mit 4 g Citronensäure, 50 ccm konz. Ammoniak und 8 g Ammonnitrat (= 1-n. Lösung) versetzt und auf 100 ccm aufgefüllt. Die Angaben für die Mengen an Citronensäure und Ammoniak wurden der Arbeit von *Hiltner und Grundmann* [37] entnommen. 20 ccm dieser Lösung wurden mit 0,2-n. Kaliumcyanidlösung titriert.

mg Nickel	ber. 23,2	gef. 22,2

Die Silberelektrode sprach nur sehr schlecht an und war nach Ende der Titration bräunlich gefärbt. Dieser Befund deckt sich mit den Angaben der Literatur. Da sich die Silbersonde für die Titration des Nickels in Stahllösungen nicht eignete, verfolgte ich diese Versuche nicht weiter.

c) Titration mit der Silbersulfidsonde:

Die verwendete Silbersulfidsonde stellte ich mir nicht, wie von *W. Hiltner und W. Grundmann* [38] angegeben, durch Versilbern und nach-

[36] *Remy,* Lehrbuch der anorg. Ch. Bd. II, S. 423 (1942).
[37] l. c.
[38] Arch. Eisenhüttenw. **7**, 461 (1934).

folgendes Sulfidieren eines Platindrahtes her, sondern durch direkte Sulfidierung eines Feinsilberdrahtes.

Dieser hatte einen Durchmesser von 1 mm und war mit Paraffin in ein Glasrohr eingekittet, die freie Sonde war 20 mm lang. Nach Reinigung mit Salpetersäure und Waschen mit dest. Wasser wurde die Elektrode sofort mit einer Platinkathode in einer 5 % Natriumsulfidlösung während 2—3 Min. mit 2 V und 6—7 mA sulfidiert. Die derart hergestellten Sulfidschichten waren tief blauschwarz und sehr dauerhaft, eine sorgfältig hergestellte Elektrode konnte bei starker Benutzung 1—2 Wochen verwendet werden.

Die Silbersulfidelektrode ist eine sog. Elektrode *„zweiter Art"* mit Silbersulfid als Bodenkörper. Für das Potential ε der Elektrode gilt:[39]

$$\varepsilon = \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{K_L}{[A'] \cdot L}$$

Hierin bedeuten: K_L = Löslichkeitsprodukt des Ag_2S
L = Löslichkeitsdruck des Metalles
$[A']$ = Konzentration des Anions (S'')

Silberelektroden arbeiten, wie auch im vorhergehenden Kapitel gezeigt wird, in reinen Lösungen exakt. Hingegen versagen sie in Lösungen, die Oxydationsmittel enthalten (Ferrisalze), oder Ionen von Metallen, die edler sind als das Silber. Diese Störungen werden durch die Verwendung von Silberelektroden zweiter Art ausgeschaltet. Für die cyanometrischen Titrationen ist die Silbersulfidsonde besonders geeignet, da die Halogenidelektroden wegen der Löslichkeit in Cyanid ausscheiden. Die Silbersulfidsonde hat neben ihrer Unempfindlichkeit gegen Oxydationsmittel noch den Vorteil, daß sie in verdünnten Cyanidlösungen nicht angegriffen wird.

Unter Berücksichtigung des äußerst kleinen Löslichkeitsproduktes des Silbersulfids, kann eine Silbersulfidsonde nur bei solchen Reaktionen als Indikatorelektrode verwendet werden, bei denen die Silberionenkonzentration weiter herabgesetzt wird, als die dem Löslichkeitsprodukt des Silbersulfids in jener Lösung entsprechende. Nach EMK-Messungen von *K. Jellineck und J. Czerwinski*[40] beträgt das Löslichkeitsprodukt des Silbersulfids $[Ag^{\cdot}]^2 \cdot [S''] = 5{,}6 \cdot 10^{-51}$ (10°). *I. M. Kolthoff*[41] hat den Wert von $1{,}2 \cdot 10^{-50}$ (10°) berechnet.

Berechnet man auf Grund dieses Löslichkeitsproduktes das Potential einer Silbersulfidsonde, die in eine gesättigte Lösung von Silbersulfid in Wasser eintaucht, so erhält man aus der Gleichung:

[39] *W. Hiltner,* Z. anal. Ch. **95**, 37 (1933).
[40] Z. physikal. Ch. **102**, 476 (1922).
[41] Journ. physic. Chem. **35**, 2720 (1931).

$$\varepsilon_{Ag} = \varepsilon^{0}_{H\,Ag^{\cdot}/Ag} + 0{,}058 \cdot \log C_{Ag^{\cdot}}$$

unter Benutzung von $\varepsilon^{0}_{H\,Ag^{\cdot}/Ag} = 0{,}799$ Volt und $C_{Ag} = 2{,}24 \cdot 10^{-17}$ aus dem Löslichkeitsprodukt des Silbersulfids $L = 5{,}6 \cdot 10^{-51}$

$$\varepsilon_{Ag} = 0{,}799 + 0{,}058 \cdot \log 2{,}24 \cdot 10^{-17} = -0{,}166\ V$$

Bei der Titration einer Nickellösung mit 0,2-n. Kaliumcyanid in 0,5-n. Ammoniak wurde im Titrationsendpunkt ein Potential von —0,238 Volt gemessen.

Titration reiner Nickellösungen: Um die Verwendbarkeit der Ag_2S-Sonde zu prüfen, wurden Titrationen unter genau gleichen Bedingungen wie bei der Silbersonde durchgeführt. 25,3 mg Nickel als Sulfat wurden tropfenweise mit 2-n. Ammoniak versetzt, bis die tiefblaue Farbe des Hexaminkomplexes auftrat und dann noch 1 ccm konz. Ammoniak hinzugefügt und die Lösung auf 50 ccm verdünnt. Titriert wurde mit 0,2-n. Kaliumcyanid. Am Anfang fällt das Potential stark ab und bleibt alsdann nahezu konstant, um erst im Äquivalenzpunkt sehr stark in negativer Richtung zu fallen. Die Potentiale stellten sich bei der Silbersulfidelektrode etwas schneller ein als bei der Silbersonde und blieben viel eher konstant.

mg Nickel	ber. 25,3	gef. 25,4

Nachdem sich in Übereinstimmung mit der Literatur gezeigt hatte, daß die Silbersulfidelektrode als Potentialsonde für cyanometrische Titrationen in reiner Nickellösung gut geeignet ist, wurde ihr Verhalten in Stahllösungen untersucht.

Die Nickelstahlproben wurden wie folgt aufgearbeitet, wobei ich die von *Hiltner und Grundmann* [42] angegebene Vorschrift zum Vorbild nahm. Etwa 200 mg Chromnickelstahl vom V2A-Typus wurden in etwa 2 ccm konz. Salzsäure und 1 ccm konz. Salpetersäure in einem mit einem Uhrglas bedeckten Becherglas unter leichtem Erwärmen gelöst. Um die Hauptmenge der Kieselsäure zu entfernen, wurde die Lösung einmal auf der Heizplatte zur Trockne verdampft. Alsdann wurde der Rückstand in möglichst wenig konz. Säure gelöst, mit warmem Wasser verdünnt und filtriert. Alsdann wurden pro 1 g Einwage 4 g Citronensäure und 50 ccm konz. Ammoniak zugegeben. Die Lösung wurde in das Titrationsgefäß übergeführt und mit 0,2-n. Kaliumcyanidlösung titriert. Analysenbeispiele:

---

[42] l. c.

Einwage	Ni gef. %	Mittelwert
204,0 mg	10,62	
202,5	10,66	10,64 %
216,1	10,63	

Nach der üblichen gravimetrischen Methode mit Dimethylglyoxim gefunden: 10,69 %.

Auch bei der Titration dieser Stahllösungen stellten sich die Potentiale schnell konstant ein und die Sonde zeigte keinerlei Passivierungserscheinungen. Die Angaben von *Hiltner und Grundmann* konnten also in vollem Umfange bestätigt werden.

In der Literatur (cf. Literaturübersicht) finden sich Unstimmigkeiten bezüglich der Rolle des freien Ammoniaks und der Ammonsalze. Ich versuchte nun, durch eigene Versuche das Problem zu lösen. Zu diesem Zwecke untersuchte ich die Titration von Nickelsalz in rein ammoniakalischer, nur ammonsalzhaltiger und in Ammoniak und ammonsalzhaltiger Lösung. Vorgelegt wurde stets die gleiche Menge Nickel (0,4 Millimole) und titriert wurde immer mit 0,2-n. Kaliumcyanidlösung unter Verwendung der Silbersulfidsonde.

1. Titration in nur ammonsalzhaltiger Lösung:

Es wurden Lösungen von 0,2–5-n. an Ammonnitrat untersucht. Da in allen Fällen das Nickelcyanid ausfiel, wurden die Versuche abgebrochen.

2. Titration in reiner Ammoniaklösung:

Je 10 ccm einer Nickellösung mit 2 Millimolen Nickel als Sulfat wurden in 100 ccm Meßkolben gegeben und die Lösungen durch Zugabe von entsprechenden Mengen von konz. Ammoniak 1; 2; 5; und 10-n. an NH_3 gemacht. Von diesen Lösungen wurden je 20 ccm (0,4 mM $Ni^{\cdot\cdot}$) titriert. Die erhaltenen Potentialkurven sind im Gebiet der Potentialsprünge in Fig. 4 eingetragen. Als Abszisse dient der Logarithmus der NH_3-Konzentration, als Ordinate die gemessenen Potentiale in bezug auf die Normalwasserstoffelektrode. Dazu ist bei jeder einzelnen Kurve noch der Verbrauch an Maßlösung eingetragen. Die 0,5-n. Lösung mußte direkt im Titrationskolben bereitet werden, da die Ammoniakkonzentration nicht ausreichte, um alles Nickel komplex zu binden. Beim Verdünnen der Lösung fiel sofort etwas Nickelhydroxyd aus. Aus diesem Grunde mußte sehr langsam titriert werden, da sich das Nickelhydroxyd nur sehr langsam mit dem zugesetzten Cyanid umsetzte, was an einem stetigen Wandern der Potentiale zu erkennen war. Bei allen andern Titrationen stellten sich die Potentiale rasch ein und blieben

nach sehr kurzer Zeit konstant. Das Umschlagspotential fällt, wie bereits in der Literatur mitgeteilt wird (cf. Literaturübersicht), linear mit dem Logarithmus der Ammoniakkonzentration, zugleich nimmt die Steilheit der Kurve im Wendepunkt etwas ab, jedoch ohne Verschiebung des Wendepunktes. Die Höhe des Potentialsprunges nimmt mit steigender Ammoniakkonzentration ab, ist jedoch auch in 10-n. Ammoniaklösung sehr ausgeprägt. Die bei den Versuchen erhaltenen Resultate sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

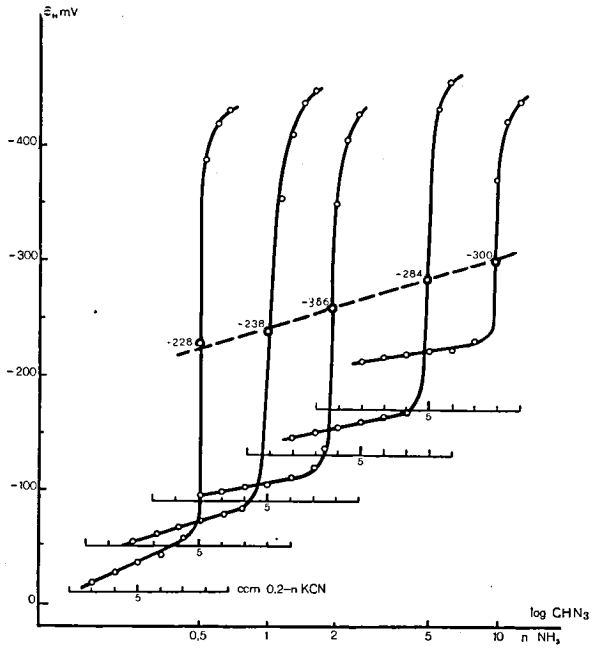


Fig. 4

Tabelle 1.

NH_3-Konz.	Endpunkt ber.	Endpunkt gef.	Umschlagspot. mV
0,5-n.	8,0 ccm	7,7 ccm	— 228
1-n.		8,1 ccm	— 238
2-n.		8,0 ccm	— 256
5-n.		7,9 ccm	— 284
10-n.		7,9 ccm	— 300

3. Titration in ammoniakalischer, ammonsalzhaltiger Lösung:

In der folgenden Versuchsreihe wurden Lösungen titriert, die den gleichen Gehalt an Ammoniak wie an Ammonsalz hatten. Die erhal-

tenen Kurven sind denjenigen der rein ammoniakalischen Lösungen gleichwertig. Die Abnahme der Steilheit im Wendepunkt ist bei diesen Kurven praktisch verschwunden und die erhaltenen Resultate sind eher etwas genauer und streuen weniger als in rein ammoniakalischer Lösung. Es zeigt sich in dieser Versuchsreihe deutlich, daß Ammonsalze die Titration nicht stören, solange ihre Menge kleiner ist oder gleich groß wie die des freien Ammoniaks. Die Versuchsresultate sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2.

NH_3-Konz.	NH_4^+-Konz.	Endpunkt ber.	Endpunkt gef.
0,5-n.	0,5-n.	8,0 ccm	8,0 ccm
1-n.	1-n.		8,0 ccm
2-n.	2-n.		7,9 ccm
3-n.	3-n.		8,1 ccm

Um den Einfluß von Ammonsalzen auch bei höheren Konzentrationen als die des freien Ammoniaks zu untersuchen, wurde eine Versuchsreihe gemacht, bei der bei konstantem Gehalt an freiem Ammoniak der Gehalt an gebundenem Ammoniak verändert wurde. Die gemessenen Werte sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3.

NH_3-Konz.	NH_4^+-Konz.	Endpunkt ber.	Endpunkt gef.
1-n.	0,5-n.	8,0 ccm	8,05 ccm
	2-n.		8,2 ccm
	5-n.		8,35 ccm

Es zeigt sich also, daß sobald die Menge des gebundenen Ammoniaks diejenige des freien NH_3 übersteigt, der Titrationsendpunkt im Sinne eines *Mehrverbrauchs an Kaliumcyanidlösung* verschoben wird.

Um die Anwendbarkeit der direkten Titration des Nickels auch in den in der Einleitung erwähnten Grenzfällen, niedrigste Gehalte des zu bestimmenden Elementes in der Größenordnung von 10^{-6} g zu prüfen, stellte ich mir künstliche Stahllösungen mit niedrigen Nickelgehalten her und untersuchte die Genauigkeit der Titration. Es wurden 100 ccm Lösung hergestellt, die 579,42 mg Eisen, entsprechend 99,90 %, und 0,58 mg Nickel, entsprechend 0,1 %, enthielten. Aliquote Teile dieser Lösung wurden nach Maskierung des Eisens mit Citronensäure und Zugabe von starkem Ammoniak nach den Angaben von *Hiltner*

und Grundmann[43] titriert. Bei einer vorgelegten Menge von 0,116 mg Nickel war die erhaltene Potentialkurve so flach ansteigend, daß sie nicht sicher ausgewertet werden konnte. Vergleichsweise wurde die gleiche Nickelmenge in reiner Lösung titriert, was ohne Schwierigkeiten mit einer Genauigkeit von ± 2 % möglich war. Der Potentialsprung betrug in diesem Falle 146 mV und war sehr scharf.

Es zeigte sich also, daß die direkte cyanometrische Nickelbestimmung in Stahl bei den zu erwartenden minimalen Gehalten von unter 0,1 % nicht mit der erwünschten hohen Genauigkeit durchführbar war. Ich versuchte, die Genauigkeit dadurch zu steigern, daß ich vorgängig das Eisen mit Äther-Salzsäure nach *Rothe*[44] extrahierte, doch erwies sich das Verfahren als sehr umständlich und die erhaltenen Resultate zeigten eine zu große Streuung der Werte. Nach den Resultaten der vorgehend beschriebenen Versuche war es klar, daß nur eine vorherige Abtrennung des Nickels aus der Stahllösung mit einem spezifischen Fällungsmittel zum gewünschten Ziel führen konnte.

Zunächst untersuchte ich die Leistungsfähigkeit der cyanometrischen Nickelbestimmung bei sehr kleinen Nickelmengen. Entsprechende Angaben fanden sich bereits in der Arbeit von *G. Hoepe*[45]. Die Autorin konnte im Volumen eines Tropfens $11{,}6 \cdot 10^{-6}$ g Nickel mit einer Genauigkeit von 5 % bestimmen. Es stellte sich für mich die Frage, ob es gelingen würde, Mengen dieser Größenordnung auch in größeren Flüssigkeitsvolumen mit annehmbarer Genauigkeit zu bestimmen. Das von mir verwendete Flüssigkeitsvolumen betrug 5 ccm. Titriert wurde mit 0,1-n. KCN-Lösung, die gegen eine Standardnickellösung eingestellt wurde. Als Bürette verwendete ich eine Mikrokapillarbürette nach den Angaben auf Seite 17. Nickelmengen von 20—100 γ wurden vorgelegt und die Lösung sorgfältig mit 2-n. Ammoniak auf Phenolrot alkalisch (p_H = ca. 9) gemacht. Als Sonde verwendete ich eine Silbersulfidsonde. Tabelle 4 enthält die Resultate einiger solcher Mikrotitrationen.

Tabelle 4.

Ni vorgelegt γ	Ni gefunden γ	Fehler %
106,7	104,5	2,0
42,7	42,1	1,4
21,3	21,8	2,3

[43] l. c.

[44] *Treadwell,* Lehrbuch d. anal. Ch. Bd. II, S. 746 (1930).

[45] Diss. E.T.H. Zürich (1940).

In Flüssigkeitsmengen von rund 5 ccm können also 20 γ Nickel mit einer Mikrokapillarbürette und 0,1-n. KCN-Lösung auf rund 3 % genau bestimmt werden.

4. Maßanalytische Bestimmung des Nickels nach Extraktion des Dimethylglyoximsalzes mit Chloroform

Die klassische Nickelfällung nach *L. Tschugaeff*[46] und *O. Brunck*[47] eignet sich auch sehr gut für Mikrobestimmungen und ist auch in der Stahlanalyse hierzu vorgeschlagen worden.

J. J. Pomeranz[48] gibt eine Vorschrift für die Fällung des Nickels mit Dimethylglyoxim und nachfolgender maßanalytischer Bestimmung mit Kaliumcyanid nach *Th. Moore*[49]. *O. R. Alexander* und Mitarbeiter[50] berichten über die Spurenbestimmung von Nickel in Lebensmitteln, biologischen Materialien und Metallen, wobei Nickelmengen von $5 \cdot 10^{-6}$—$8 \cdot 10^{-5}$ g auf ± 5 % genau bestimmt werden sollen, Das Nickel wird hiebei als Dimethylglyoximsalz mit Chloroform aus gepufferter Lösung extrahiert, mit Salzsäure aus dem Chloroform ausgeschüttelt und als Diaethyldithiocarbaminatkomplex spektrophotometrisch bestimmt.

Ich versuchte nun, das von *O. R. Alexander* angegebene Extraktionsverfahren mit der maßanalytischen Bestimmung nach *Th. Moore* zu kombinieren.

Löslichkeitsbestimmung von Nickeldimethylglyoxim in Chloroform: 500 mg reines getrocknetes Nickeldimethylglyoxim wurden bei Zimmertemperatur mit 50 ccm reinem, wassergesättigtem Chloroform während 12 Stunden geschüttelt. Nachher wurde das Lösungsmittel durch ein Filterstäbchen herausgepreßt und 20 ccm davon in einen Scheidetrichter gebracht. Das Nickel wurde durch viermaliges Ausschütteln des Chloroforms mit 2-n. HCl aus dem Lösungsmittel entfernt. Die salzsaure Lösung wurde alsdann eingedampft, ammoniakalisch gemacht und das Nickel mit 0,1-n. KCN unter Verwendung einer Mikrokapillarbürette titriert.

---

[46] B. **38**, 2520 (1905).
[47] Z. angew. Ch. **20**, 1844 (1907).
[48] Betriebslab. **4**, 966 (1935); Org. russ. cf. C. **1937**, I, 5000.
[49] Chem. News **72**, 92 (1895).
[50] Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **18**, 206 (1946).

Gefunden:

0,64 mg $Ni^{\cdot\cdot}$ entsprechend 3,15 mg Nickeldimethylglyoxim pro 20 ccm Chloroform (18° C) entsprechend

$$5{,}45 \cdot 10^{-4}\ \text{Mol/l}$$

Wegen der mäßigen Löslichkeit des Nickeldimethylglyoxims eignet sich die Extraktionsmethode nur für Stähle mit niedrigem Nickelgehalt. Zur Analyse hochlegierter Nickelstähle arbeitete ich das folgende Verfahren aus:

Nickelbestimmung in Stählen mit über 1 % Nickel: Die Lösung von 0,2—1 g Nickelstahl in Salzsäure oder Königswasser wird pro 1 g Einwage mit 4 g Weinsäure versetzt, zu der Lösung in der Wärme ein ungefähr fünffacher Überschuß an 1 % alkoholischer Dimethylglyoximlösung zugetropft und dann mit Ammoniak 1 : 1 schwach alkalisch gemacht. Das Filtrat wird nun mit einem Glasfilterstäbchen abgesaugt und der Niederschlag durch mehrmaliges Dekantieren mit Wasser gewaschen. Beim Absaugen der Lösung muß darauf geachtet werden, daß das Filterstäbchen nie trocken gesaugt wird, ansonst die Filtration nachher nur noch sehr langsam vonstatten geht. Der Niederschlag wird nun im Fällungsbecher mit konz. Salpetersäure gelöst, wobei das Filterstäbchen im Glas belassen wird, um auch den daran anhaftenden Niederschlag zu lösen. Alsdann wird die Lösung zur vollständigen Oxydation des Dimethylglyoxims 10 Min. gekocht, durch das Filterstäbchen abgesaugt und mit heißem Wasser nachgewaschen. Die Lösung wird nun auf ungefähr 5 ccm eingeengt, mit Ammoniak auf Phenolrot (p_H 8,5—9) alkalisch gemacht und mit 0,2-n KCN titriert.

Die Bestimmungsmethode wurde mit reinen Nickellösungen und V2A-Stahl ausprobiert.

Analysenbeispiele:

Testlösung von Nickelsulfat

Ni berechnet 10,67 mg — Ni gefunden 10,65 mg

V 2 A-Stahl

Einwage	% Ni gef.	% Ni gef. grav.
210,0 mg	9,68	Makromethode mit Dimethylglyoxim
109,0 mg	9,70	9,89.

Nickelbestimmung in Stählen mit unter 1 % Nickel: Die Lösung von 1—2 g Nickelstahl in Salzsäure oder Königswasser wird in einen Scheidetrichter gebracht, pro 1 g Einwage mit 50 ccm des folgenden

Ammoncitratpuffers versetzt und mit Ammoniak 1 : 1 auf Phenolrot (p_H 8,5—9) alkalisch gemacht. Puffer nach *O. R. Alexander*[51]:

170 g Citronensäure werden in 40 ccm Wasser gelöst und so lange mit Ammoniaklösung versetzt, bis die Lösung auf Phenolphthalein alkalisch reagiert. Zur Entfernung allfälliger Spuren von Nickel wird die Lösung in einen 1-Liter-Scheidetrichter gebracht, mit 10 ccm alkoholischer Dimethylglyoximlösung und 30 ccm Chloroform versetzt. Nach kräftigem Schütteln wird die Chloroformschicht abgetrennt und das Ausschütteln noch zweimal mit je 30 ccm Chloroform wiederholt. Die Lösung wird filtriert und auf 1 Liter verdünnt.

Zu der Analysenlösung wird nun ein fünffacher Überschuß an 1 % Dimethylglyoximlösung und 40 ccm Chloroform zugegeben. Nach gutem Durchschütteln wird die Chloroformschicht abgetrennt und die Extraktion noch mehrmals mit je 30 ccm Chloroform vorgenommen. Der letzte Chloroformauszug muß farblos sein. Die vereinigten Chloroformauszüge werden zur Entfernung allfällig vorhandenen Kupfers zuerst mit verdünntem Ammoniak (1 : 50) und alsdann mit Wasser gewaschen. Nun wird das Nickel aus der Chloroformlösung durch 3—4maliges Ausschütteln mit je 10 ccm 2-n. HCl entfernt und die salzsaure Lösung auf ungefähr 5 ccm eingedampft. Die konzentrierte Lösung wird mit 2-n. NH_3 auf Phenolrot (p^H 8,5—9) alkalisch gemacht und unter Verwendung einer Mikrokapillarbürette mit 0,1-n. KCN titriert.

Auch diese Bestimmungsmethode wurde mit reinen Nickellösungen und Stahlproben ausprobiert.

Analysenbeispiele:

Testlösung von Nickelsulfat

Ni berechnet 21,3 γ	Ni gefunden 21,9 γ

Nickelarmer Stahl

Einwage	% Ni gef.	% Ni gef. grav. Makromethode mit Dimethylglyoxim
1,1108 g	0,994	
2,8084 g	0,986	1,01

Die aufgeführten Beispiele zeigen die hohe Genauigkeit der beiden Methoden. Ich verwendete sie daher zur Nickelbestimmung in den von mir untersuchten Schweißnähten.

[51] l. c.

III.

Chrombestimmung

A. Literaturbesprechung

Fast alle maßanalytischen Verfahren zur Chrombestimmung in Legierungen beruhen auf einer Oxydation des Chroms zur sechswertigen Stufe. Das gebildete Chromat kann oxydimetrisch, jodometrisch oder kolorimetrisch bestimmt werden. Die Oxydation kann in saurer und alkalischer Lösung oder durch Aufschluß mit Natriumperoxyd erreicht werden. Nur mit einigen wenigen der vorgeschlagenen Oxydationsmittel läßt sich indessen eine stets vollständige Oxydation erzielen.

Viel angewendet wird die Oxydation mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung nach der von *A. Kopmann* [1] angegebenen Methode. Der Überschuß an Permanganat wird durch Kochen mit Salzsäure zerstört, das gebildete Chromat mit einem Überschuß an Ferrosalz reduziert und nun der angewandte Überschuß mit Permanganat zurückgemessen. Die in der Stahlanalyse vorkommenden Elemente stören die Bestimmung nicht. Bei Anwesenheit von Vanadium ist etwas Vorsicht geboten. Vanadium (V) wird zwar wohl von Ferrosalz zu V(IV) reduziert, da aber dieses von Permanganat wieder aufoxydiert wird, entsteht kein Fehler. Die Oxydationsgeschwindigkeit ist aber bei Zimmertemperatur nicht sehr groß, sodaß bei Gegenwart von Vanadium langsam und tropfenweise zu Ende titriert werden muß.

Häufig verwendet wird die Oxydation mittels Ammonpersulfat und Silbernitrat als Katalysator in saurer Lösung. Der Überschuß an Oxydationsmittel wird durch Kochen mit Natriumchlorid zerstört. Im übrigen wird von *M. Phillips* [2] und *E. Schiffer* und *P. Klinger* [3] die Bestimmung des Chromats mit Ferrosulfat und Permanganat ausgeführt. Ebenfalls von *E. Schiffer und Mitarbeiter* stammt eine Arbeitsmethode zur Oxydation mit Permanganat in sodaalkalischer Lösung, hier wird das gebildete Permanganat mit Alkohol zerstört. Die Bestimmung des Chromats erfolgt mit Ferrosulfat und Permanganat oder jodometrisch durch Titration des ausgeschiedenen Jods mit Thiosulfat.

---

[1] Z. anal. Ch. **100**, 132 (1935).

[2] Stahl und Eisen **27**, 1164 (1907).

[3] Arch. Eisenhüttenw. **4**, 7 (1930/31).

Bei sehr schwer löslichen Stählen, die sich genügend fein zerkleinern lassen, kann die Probe direkt mit Natriumperoxyd aufgeschlossen werden. *J. Spüller*[4] löst den Stahl in Salzsäure, raucht mit Schwefelsäure ab und schließt den Rückstand in einem Silbertiegel mit Natriumsuperoxyd auf. Nachher wird mit Wasser ausgelaugt, die Lösung zur Zerstörung des Peroxyds gekocht und filtriert. Bei Abwesenheit von Vanadium versetzt man die Lösung mit Kaliumjodid, säuert mit Schwefelsäure an und titriert das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat.

Das Chromat kann nach Ansäuern der Lösung auch mit Ferrosulfat und Permanganat bestimmt werden. Bei kleinen Chromgehalten kann die alkalische Lösung direkt kolorimetriert werden. *W. Koch*[5] verwirft das Aufschlußverfahren für die kolorimetrische Bestimmung kleiner Chromgehalte, da infolge der gelblichen Eigenfarbe des Natriumperoxyds leicht Fehler auftreten sollen. *C. Mahr*[6] empfiehlt Sulfocarbamid als neues Reagens zur maßanalytischen Bestimmung des Chromats auch in Gegenwart sonst störender Elemente. Sulfocarbamid wird in saurer Lösung zum Disulfid oxydiert. Um eine langsame weitere Oxydation des Disulfids durch das Chromat zu vermeiden, setzt man der Lösung zuerst Kaliumjodid zu. Das ausgeschiedene Jod wird nun nach Zusatz von Stärke mit Sulfocarbamidlösung titriert.

Zur selektiven Oxydation von Chromsalzen zum Chromat zwecks kolorimetrischer Bestimmung empfiehlt *M. Z. de Lippa*[7] die Verwendung von Bromat in saurer Lösung. Eine Vorschrift zur photometrischen Chrombestimmung hat *W. Koch*[8] angegeben. Die Stahlprobe wird direkt mit Natriumperoxyd aufgeschlossen, die Schmelze mit Wasser ausgelaugt, die erhaltene Chromatlösung filtriert und unter Verwendung eines Blaufilters (Zeiß Hg 436) kolorimetriert. Bei Gehalten unter 0,05 % kann die rund dreißigmal empfindlichere Farbreaktion des Bichromations mit Diphenylcarbazid in saurer Lösung verwendet werden. Das Filtrat des Peroxydaufschlusses wird in diesem Falle mit Schwefelsäure angesäuert und mit einer Lösung von Diphenylcarbazid in Aceton versetzt. Die kirschrote Färbung kann sofort kolorimetriert werden. Man verwendet zweckmäßig ein Spektralfilter Zeiß S 53. *H. Pinsl*[9] verwendet zur Chrombestimmung bei sehr kleinen

---

[4] Chem. Ztg. **17**, 1412 (1893).

[5] Arch. Eisenhüttenw. E 683, S. 64.

[6] Angew. Ch. **52**, 238 (1939).

[7] Analyst **71**, 838 (1946).

[8] Arch. Eisenhüttenw. **12**, 69 (1938/39), Techn. Mittg. Krupp, Forschungsber. H. 2, 37 (1938).

[9] Arch. Eisenhüttenw. **10**, 139 (1936/37).

Gehalten die rote Färbung von 1,8-Dihydroxynaphthalin-3,6-Disulfonat mit Chromation in saurer Lösung.

Die Lösung des chromhaltigen Stahls wird mit Schwefelsäure abgeraucht, alkalisch gemacht und mit Natriumperoxyd oxydiert. Das überschüssige Peroxyd wird durch Kochen zerstört, die Lösung mit Phosphorsäure und Schwefelsäure angesäuert und mit der wässrigen Reagenslösung versetzt. Die rote Farbe entwickelt sich innert 15 Min. Bei 2 g Einwage sollen noch 0,001 % Cr nachweisbar sein. Vanadium stört diese Bestimmungsmethode infolge Entwicklung einer Braunfärbung.

Reduktometrisch kann Chromat in schwefelsaurer oder salzsaurer Lösung titriert werden. Sehr genau ist die potentiometrische Endpunktbestimmung, wobei die Säurekonzentration praktisch keine Rolle spielt. Als Potentialsonde kann nach *E. Müller*[10] ein blanker Platindraht verwendet werden. *H. Steuer*[11] gibt eine Zusammenstellung der maßanalytischen Chrombestimmungsmethoden. Bei der Titration mit Eisen(II)salz stören nur Mangan und Vanadium, deren Einfluß wie bei der Methode von *A. Kopmann*[12] eliminiert werden kann.

Als weitere Reduktionsmittel kommen Stannochlorid in salzsaurer Lösung bei 50° unter Luftabschluß oder Titan(III)chlorid in Betracht. Für die potentiometrische Analyse besonders geeignet ist nach *H. Steuer*[13] Kaliumferrocyanid in stark alkalischer Lösung, mit einer Spur von Thalliumsalz als Katalysator. Es wird unter Luftabschluß bei 40° titiert.

In neuester Zeit beschreibt *I. M. Kolthoff*[14] die amperometrische Titration („amperometric titration") von 1—2.10^{-4} M CrO_4''-Lösungen und gibt eine Genauigkeit von ± 0,5 % an. Als Potentialsonde dient eine rotierende Platinelektrode, die angelegte Spannung beträgt 1 Volt. Reduktionsmittel ist eine Ferrosalzlösung.

Bei der gleichzeitigen Bestimmung von Mangan, Chrom und Nickel in 18/8 Chromnickelstählen nach *L. Silvermann* und *O. Gates*[15] wird die Oxydation mit Ammonpersulfat und Silbernitrat in saurer Lösung durchgeführt. Das gebildete Permanganat wird durch Titration mit einer Lösung, die Arsenit und Nitrit in gleicher Konzentration enthält, bestimmt. Alsdann erfolgt in der gleichen Lösung die direkte Titration

---

[10] Elektrometrische Maßanalyse (Dresden 1942) S. 53 u. 188.

[11] Z. anal. Ch. **118**, 385 (1940).

[12] l. c.

[13] l. c.

[14] Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **18**, 208 (1946).

[15] Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **12**, 518 (1940).

des Cr^{VI} mit Ferrosalz. Am Schluß wird die Lösung ammoniakalisch gemacht und das Nickel cyanometrisch bestimmt.

Die Verflüchtigung des Chroms als Chromylchlorid wurde von *W. Dietz*[16] zu einer Bestimmungsmethode ausgebaut, bei der das Chrom durch Erhitzen mit Perchlorsäure auf über 200° oxydiert und dann durch Zutropfen von Salzsäure als Chromylchlorid abdestilliert wird. Im Destillat wird das Chrom jodometrisch bestimmt. *F. W. Smith*[17] benützt ein ähnliches Verfahren, um bei der Schnellbestimmung von Mangan in rostfreien Stählen das Chrom mit Natriumchlorid und Perchlorsäure als Chromylchlorid zu entfernen.

Zur Oxydation wird, besonders in angelsächsischen Ländern, in steigendem Maße Perchlorsäure verwendet. *G. Semel*[18] gibt eine Arbeitsvorschrift zur kolorimetrischen Chrombestimmung mit Perchlorsäure. Die Perchlorsäure wirkt erst bei hoher Temperatur als starkes Oxydationsmittel. *G. Semel* gibt eine Temperatur von 203°, entsprechend dem Siedepunkt des Monohydrates, an. Die geringe Flüchtigkeit der Perchlorsäure gestattet, Salz- und Salpetersäure zu verjagen.

Neben dem Chrom werden auch Vanadium, Phosphor und Silicium quantitativ oxydiert. Beim Silicium wirkt sich der hohe Siedepunkt der Perchlorsäure besonders günstig aus, indem so eine viel weitgehendere Entwässerung der Kieselsäure möglich ist, als beim Abrauchen mit Salzsäure. Zudem wird die Bestimmungsdauer reduziert, indem ein einmaliges Abrauchen mit Perchlorsäure genügt, während mit Salzsäure mindestens zweimal abgeraucht werden muß, um eine nur annähernd quantitative Abscheidung zu erreichen.

A. Travers und *Silice*[19] haben das Oxydationsvermögen von verschieden konzentrierter Perchlorsäure an der Überführung von Chromi-Ion in Chromation studiert. Im geschlossenen Gefäß oxydierte 20 % $HClO_4$ bei 260° 35 mg Cr in 25 Min. vollkommen, 5 % Säure gab bei den gleichen Bedingungen nur teilweise Oxydation. Bei gewöhnlichem Druck beginnt die Oxydation erst bei einem Verhältnis von 65 : 100 (azeotropes Gemisch). Bei einer Konzentration von 65 % Perchlorsäure wird Chromi-Ion in Chromation übergeführt, ohne daß Manganoion angegriffen wird.

G. Semel[20] löst den Stahl zur kolorimetrischen Chrombestimmung in Königswasser und raucht dann mit Perchlorsäure ab, bis die Lösung

---

[16] Angew. Ch. **53**, 409 (1940).

[17] Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **10**, 360 (1938).

[18] Stahl und Eisen **59**, 1275 (1939).

[19] C. r. **195**, 709 (1932).

[20] l. c.

eine orangerote Farbe zeigt, läßt abkühlen und verdünnt mit Wasser. Zur komplexen Bindung des Eisens wird Natriumfluoridlösung verwendet. Die Auswertung der Chromatfärbung erfolgt mit dem Pulfrich Stufenphotometer unter Verwendung des Blaufilters Hg 436. *K. Dietrich*[21] empfiehlt Perchlorsäure ebenfalls zur Schnellbestimmung von Chrom und Mangan in Stahl.

In seltenen Fällen dürfte die gewichtsanalytische Chromatbestimmung durch Fällung mit Quecksilber(I)nitrat und Wägen als Cr_2O_3 nach *O. Bauer* und *E. Deiß*[22] zur Anwendung gelangen.

B. Experimenteller Teil

1. Apparatives

Für maßanalytische Bestimmungen verwendete ich die gleichen Einrichtungen wie schon bei der Nickelbestimmung beschrieben.

Alle kolorimetrischen Messungen wurden mit dem Zeiß'schen Pulfrich Stufenphotometer ausgeführt. Es wurde mit geeigneten Filtern gearbeitet und die Extinktion $E = \log \frac{I_0}{I}$ gegen die Konzentration aufgetragen.

2. Maß- und Testlösungen

Als Urtitersubstanz für die maßanalytische Chrombestimmung verwendete ich Kaliumbichromat „Merck", welches auch zur Bestimmung der photometrischen Eichkurven verwendet wurde. Die zur Reduktion des Chromats verwendeten Eisen-(II)lösungen wurden aus reinstem Ferroammoniumsulfat hergestellt und mit dem Urtiter verglichen. Die Lösungen wurden durch Zusatz von 25 ccm reiner konz. Schwefelsäure pro Liter angesäuert. Kaliumpermanganatlösungen stellte ich mir durch Verdünnen käuflicher „Siegfried"-Lösungen her. Diese waren bereits titerkonstant und konnten sofort verwendet werden. Zum Verdünnen wurde über Kaliumpermanganat destilliertes Wasser verwendet und die Titer durch elektrometrische Titration mit reinstem Natriumoxalat „Merck" nach Soerensen kontrolliert. Für Oxydationsversuche wurden Lösungen von reinem Chromalaun verwendet. Eine Lösung von Chrom(III)chlorid stellte ich mir aus reinstem Chrommetall durch Lösen in Salzsäure her. Durch Abrauchen mit Schwefelsäure wurde für gewisse Versuche das Sulfat hergestellt.

Die bei den Versuchen erwähnte Äther-Salzsäure wurde durch Sättigen reinster konz. Salzsäure mit reinem Äther „pro narcosi Ph.H.V." hergestellt.

---

[21] Metallwirtschaft **18**, 811 (1939).

[22] Probenahme und Analyse von Eisen und Stahl (Berlin 1922).

3. Kolorimetrische Bestimmung des Chroms als Chromat durch Messung der Gelbfärbung mit dem Blaufilter Hg 436

Bestimmung der Eichkurven: 1,8673 g reinstes Kaliumchromat wurden unter Zusatz von 50 ccm 2-n. Natronlauge in 500 ccm dest. Wasser gelöst. Durch Verdünnen dieser Stammlösung wurden Lösungen von 1—40 mg Cr pro 100 ccm Lösung hergestellt. (NaOH immer 0,2-n.) Um den Einfluß der Alkalikonzentration auf die Farbtiefe der Färbung festzustellen, wurden die gleichen Chromkonzentrationen auch in 1-n. bzw. 2-n. Natronlauge kolorimetriert. Die gemessenen Extinktionen waren praktisch gleich und unterschieden sich meist nur an der dritten Stelle nach dem Komma. Zur Festlegung der Eichgeraden wurden die Mittelwerte der drei verschiedenen Meßreihen verwendet. Sie ergaben im Bereich von 1—40 mg Cr/100 ccm bei einer Schichtdicke von 1 cm eine Eichgerade mit einem molaren Extinktionskoeffizienten [23] von 3,86 für das Blaufilter Hg 436.

Mit 40 mg Cr/100 ccm bei einer Schichtdicke von 1 cm ist die obere brauchbare Grenze der Chrombestimmung mit der gelben Chromatfärbung erreicht. Nach unten läßt sich der Bereich unter Verwendung einer Küvette von 5 cm Schichtdicke bis auf 0,2—2 mg Cr/100 ccm erweitern.

Die beiden Reihen von Lösungen wurden nach 2 Tagen nochmals durchgemessen. Die Färbung erwies sich als völlig konstant und wie bereits erwähnt als von der Alkalikonzentration unabhängig.

Oxydationsversuche mit reinen Chrom(III)lösungen: Von der nach den Angaben auf Seite 37 hergestellten Chromsulfatlösung wurden durch Verdünnen Lösungen mit 20, 10, 5 und 4 mg Chrom/100 ccm hergestellt. Zur Oxydation wurden je 10 ccm einer 10 % Ammonpersulfatlösung und 10 ccm einer 2 % Silbernitratlösung zugegeben, hierauf wurden die Proben während 30 Minuten in siedendem Wasser ererhitzt. Das Silber wurde aus der noch heißen Lösung durch Zugabe von 10 ccm 10 % HCl gefällt. Durch tropfenweise Zugabe von 20 % Natronlauge wurde die Lösung dann so weit neutralisiert, daß die orange Bichromatfarbe eben in die hellgelbe des Chromats umschlug, alsdann wurden noch 15 ccm 2-n. Natronlauge zugegeben. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser zur Marke des Kolbens aufgefüllt und ein

---

[23] Der molare Extinktionskoeffizient = Extinktion bei der Konzentration 1 Mol/Liter und der Schichtdicke 1 cm wurde berechnet nach:

$$E_{mol.} = \log \left(\frac{I_0}{I} \cdot \frac{1}{c_{Mol/l} \cdot d_{cm}} \right)$$

Teil der Lösung zum Kolorimetrieren vom Silberchloridniederschlag abpipettiert. Die Messungen erfolgten in der 1 cm Küvette mit dem Blaufilter Hg 436. Die Resultate sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

Tabelle 5.

mg Cr vorgelegt	4	5	10	20
mg Cr gefunden	4	5,1	9,9	19,8
Fehler in %	0	2	1	1

Es wurden also mit dieser Methode befriedigende Resultate erhalten.

Bei den Konzentrationen von 4 und 5 mg wurde beobachtet, daß die Oxydation schon in der Kälte einsetzte. Es wurden nochmals Proben von 4—20 mg wie vorstehend beschrieben angesetzt, aber nicht erhitzt, sondern nur 30 Minuten bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die Gehalte von 4 und 5 mg Cr hatten die volle Farbe entwickelt, diejenigen von 10 und 20 mg Cr zeigten auch nach dem Stehen über Nacht keine Oxydation.

Um zu prüfen, ob die Erhitzungsdauer einen Einfluß habe, wurden wie auf Seite 38 beschrieben, hergestellte Proben anstatt 30 Minuten 1 Stunde im siedenden Wasser erhitzt, wobei genau dieselben Resultate erhalten wurden.

Die gewonnenen Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

a) Bei der Bestimmung der Eichkurven wurden Chromatlösungen verwendet, die 0,2-n. an NaOH waren, ein weiterer Zusatz von Alkali bis zur zehnfachen Menge bewirkt keine Änderung der Resultate.

b) Bei Gehalten bis 5 mg Cr/100 ccm gelingt die Oxydation schon in der Kälte, bei höheren Gehalten muß 30 Minuten in siedendem Wasser erhitzt werden.

c) Bei Bestimmungen mit reinen Chromsulfatlösungen übersteigt der Fehler ± 2 % des Sollwertes nicht.

Chrombestimmung in Chromstahl: Zu 2,4997 g feiner Drehspäne wurden in einer Porzellanschale 15 ccm konz. Salpetersäure und 10 ccm Salzsäure gegeben und nach der ersten heftigen Reaktion die Lösung auf der Heizkalotte sorgfältig zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde nochmals mit den gleichen Mengen an Säure versetzt und eingedampft. Unter fortwährendem Rühren wurde die sirupdicke Lösung ganz zur Trockne eingedampft. Der pulvrige Rückstand wurde zweimal mit Schwefelsäure abgeraucht, nach dem Erkalten mit ca. 200 ccm heißem Wasser verdünnt, die Lösung filtriert und auf 500 ccm gebracht. Von dieser Stahllösung wurden je 20, 10, 5 und 2 ccm in 100-

ccm-Meßkolben gebracht und mit Ammonpersulfat und Silbernitrat, wie bei der reinen Chromsalzlösung beschrieben, oxydiert. Das Silber wurde wieder mit Salzsäure gefällt und dann die Lösung mit Natronlauge versetzt, bis das Eisen als Hydroxyd ausfiel. Nun wurden noch 15 ccm 2-n. Natronlauge hinzugefügt und die Kolben nach dem Abkühlen zur Marke aufgefüllt. Nach einigem Stehen hatte sich der Silberchlorid- und der Eisenhydroxydniederschlag abgesetzt. Von der überstehenden gelben Chromatlösung wurde eine Probe zur Kolorimetrierung abpipettiert. In Tabelle 6 sind die Mittelwerte von je 2 Parallelversuchen zusammengestellt.

Es zeigte sich die eigenartige Erscheinung, daß der Chromgehalt mit abnehmender Einwage scheinbar zunahm. Als Fehlerquelle wurde, da die Proben nur aus der überstehenden Lösung abpipettiert worden waren, feinste Eisenhydroxydteilchen vermutet. In der Tat konnte der Fehler etwas verkleinert werden, wenn die verwendeten Lösungsproben nicht abpipettiert, sondern abfiltriert wurden. Auch diese Resultate sind in Tabelle 6 zusammengestellt. Aus diesen Befunden ging hervor, daß der Fehler nicht auf einer Adsorption des Chromates am Eisenhydroxyd beruht, sondern auf kolloidal gelöstes $Fe(OH)_3$ zurückzuführen war, worauf schon *Koch* [24] hingewiesen hat.

Tabelle 6.

ccm Stahllösung	20	10	5	2
entsprechende mg Einwage	100	50	25	10
% Cr gefunden, Lsg. pipettiert	14,9	18,8	21,4	23,5
% Cr gefunden, Lsg. filtriert	14,4	18,35	21,1	23,25

Es wurde daher versucht, das Eisen vor der Oxydation des Chroms mit Äther-Salzsäure zu extrahieren.

4. Extraktion des Eisens mit Äther-Salzsäure

Die Extraktion beruht auf der guten Löslichkeit des Ferrichlorids in salzsäuregesättigtem Äther. Das Verfahren wurde erstmals von *J. W. Rothe* [25] beschrieben, welcher auch einen auf dem Prinzip des Scheidetrichters beruhenden Extraktionsapparat konstruierte. *P. Klinger und Mitarbeiter* [26] schlägt zur Extraktion einen kontinuierlich arbeitenden Apparat vor, ähnlich dem in der organischen Chemie gebräuchlichen Extraktionsapparat nach *Kutscher*.

---

[24] Techn. Mittg. *Krupp*, Forschungsber. H 2, S. 37 (1938).

[25] Z. anal. Ch. **40**, 809 (1901).

[26] Angew. Ch. **53**, 548 (1940).

Ich arbeitete bei meinen Extraktionsversuchen sowohl mit dem Apparat nach *Rothe,* wie auch mit einem kontinuierlich arbeitenden Modell. Das Arbeiten mit dem *Rothe*'schen Apparat erwies sich als zu umständlich, während der Zeitbedarf beim kontinuierlich arbeitenden Apparat zu groß war. Für rasches Arbeiten bewährten sich bei meinen Versuchen zwei gewöhnliche Scheidetrichter von 200 ccm Inhalt.

Die Stahllösung wurde in den einen Scheidetrichter gebracht, mit wenig Äther-Salzsäure (d 1,19) versetzt und dann mit ungefähr 150 ccm Äther ausgeschüttelt. Nach der Trennung der beiden Phasen wurde die Stahllösung in den zweiten Trichter abgelassen und nochmals mit reinem Äther extrahiert. Die beiden Ätherauszüge wurden im zweiten Scheidetrichter noch zweimal mit etwa 10—20 ccm reiner Äther-Salzsäure (d 1,10) ausgeschüttelt und die beiden Salzsäureauszüge mit der Stahllösung vereinigt. Der Äther wurde aus der Stahllösung durch leichtes Erwärmen im bedeckten Glase entfernt.

Um ein Bild vom Verlauf der Extraktion bei verschiedenen Salzsäurekonzentrationen zu erhalten, machte ich drei Reihen von Extraktionsversuchen. Die von mir verwendeten Salzsäurekonzentrationen waren Mischungen von konz. Salzsäure (d 1,19) mit Wasser in den Verhältnissen von 1 : 2, 1 : 1 und 2 : 1. Das Verhältnis HCl/Wasser 1 : 1 entspricht ziemlich genau der in der Literatur für die Extraktion vorgeschriebenen Salzsäuredichte von 1,10. Die Versuche führte ich folgendermaßen durch:

In einem Scheidetrichter wurden 2 ccm Ferrichloridlösung mit 206 mg Eisen vorgelegt und soviel konz. Salzsäure und Wasser zugegeben, daß das gesamte Volumen 30 ccm und die Salzsäurekonzentration 1 : 2, 1 : 1 bzw. 2 : 1 betrug. Nun wurden 50 ccm mit Salzsäure der gleichen Konzentration gesättigter Äther zugegeben und unter Kühlung mit Leitungswasser gut durchgeschüttelt. Nach der Trennung der Schichten wurde die salzsaure Phase abgelassen, der Äther in einen Rundkolben gebracht und auf dem Wasserbad abgedampft.

Das zurückbleibende Ferrichlorid wurde mit etwas Wasser aufgenommen und nach *Zimmermann-Reinhardt* titriert. In gleich angesetzten Versuchen wurde vor der Bestimmung des Gesamteisengehaltes der Ätherphase 2, 3, 4 und 5 mal mit Äther ausgeschüttelt und dann das Eisen in den vereinigten Auszügen bestimmt. Die erhaltenen Resultate sind in Tabelle 7 zusammengestellt.

Tabelle 7.

Vorgelegte Menge Eisen 206 mg

Anzahl Extraktionen	Gesamteisen in den Ätherphasen HCl 2 : 1		HCl 1 : 2		HCl 1 : 1	
1	99,1 mg	48 %	155,5 mg	75 %	194,3 mg	94,3 %
2	137,7 mg	67 %	179,5 mg	87 %	199,0 mg	96,6 %
3	161,7 mg	78 %	191,0 mg	93 %	199,8 mg	97,0 %
4	—	—	—	—	200,4 mg	97,3 %
5	—	—	—	—	200,7 mg	97,4 %

Aus den Versuchen geht hervor, daß die in der Literatur angegebene Salzsäurekonzentration von 1 : 1 die schnellste Extraktion ergibt, ein zweimaliges Ausschütteln ist völlig genügend, da nachher die Eisenmenge nur noch sehr unbedeutend absinkt.

5. Löslichkeitsprüfung von Cr(III)salz in Äther

10,0014 g pulverisiertes Chrommetall wurden in einer Porzellanschale mit analysenreiner Salzsäure unter Erwärmen gelöst. Nach dem Lösen wurde mit heißem Wasser verdünnt, in einen 1-Liter-Meßkolben filtriert und mit äthergesättigter Salzsäure (d 1,10) zur Marke aufgefüllt. Zur Chrombestimmung in dieser Stammlösung wurden 10 ccm in 100-ccm-Meßkolben pipettiert und zur Marke aufgefüllt. Davon wurden je 50 ccm auf der elektrischen Heizplatte sorgfältig zur Trockne verdampft und der grauschwarze Rückstand mit 20 ccm 2-n. Schwefelsäure gelöst und in einen 100-ccm-Meßkolben gebracht. Von dieser Lösung wurden Proben von je 20 ccm nach der üblichen Weise mit Ammonpersulfat und Silbernitrat oxydiert. Die Ausmessung der Chromatfärbungen ergab für die Stammlösung den berechneten Gehalt von 10 g Chrom/l.

Zur Bestimmung der Ätherlöslichkeit wurden 10 ccm dieser Stammlösung in 100 ccm Meßkolben gebracht und mit Äther-Salzsäure 1 : 1 zur Marke aufgefüllt. Von dieser Lösung wurden aliquote Teile entsprechend 20, 10 und 5 mg Cr/100 ccm in 100-ccm-Meßkölbchen abpipettiert. Je 50 ccm dieser Lösungen wurden mit Äther extrahiert, die restlichen 50 ccm der Lösung wurden direkt eingedampft und nachher in schwefelsaurer Lösung oxydiert. Die vorerst mit Äther extrahierten Proben wurden direkt eingedampft, mit Schwefelsäure abgeraucht und dann oxydiert. In der folgenden Tabelle 8 sind die erhaltenen Resultate der extrahierten und der direkt bestimmten Proben zusammengestellt.

Tabelle 8.

mg Cr/100 ccm vorgelegt	mg Cr/100 ccm gefunden direkt bestimmt	mit Äther extr.
20	20	20
10	10	10
5	4,9	4,9

Die Versuche zeigen, daß bei der Extraktion kein Chrom(III)chlorid in die Ätherphase übertritt. Es konnte im Äther auch nie Chrom nachgewiesen werden. Die Extraktion des Eisens mittels Äther-Salzsäure kann also bei der Chrombestimmung in Stahl ohne Bedenken angewendet werden.

6. Bestimmung des Chroms nach Eliminierung des Eisens

Der bereits im 3. Abschnitt (Seite 39) untersuchte Chromstahl wurde nun erneut mit der nachfolgend beschriebenen Arbeitsmethode untersucht.

2,5002 g des in Form von feinen Drehspänen vorliegenden Materials wurden in 25 ccm konz. Salpetersäure gelöst. Nun wurde in eine Porzellanschale übergeführt und auf der elektrischen Heizplatte sorgfältig völlig zur Trockne verdampft. Der schwarzbraune Rückstand wurde nach dem Erkalten mit 10 ccm konz. Salzsäure aufgenommen und erneut eingedampft, dies wurde nochmals wiederholt. Alsdann wurde die Stahllösung in einen 500-ccm-Meßkolben filtriert und mit HCl 1 : 1 aufgefüllt. Von dieser Stammlösung wurden nun 20, 10, 5 und 2 ccm in Scheidetrichter gebracht und das Eisen mit Äther extrahiert. Die salzsaure Phase wurde nachher in einer bedeckten Porzellanschale vorsichtig zum Verjagen des Äthers erwärmt, mit Schwefelsäure abgeraucht und mit Ammonpersulfat-Silbernitrat in der bereits beschriebenen Art und Weise oxydiert. In Tabelle 9 sind die kolorimetrisch bestimmten Werte für verschiedene Mengen Stahllösung zusammengestellt. Es wurden immer zwei Parallelversuche ausgeführt.

Tabelle 9.

ccm Stammlösung	20	10	5	2
entsprechende mg Einwage	100	50	25	10
% Cr gef.	14,45	14,55	14,50	14,65

Mittelwert 14,53

Extremwerte 14,65 und 14,45 %
Schwankung 1,4 % des Cr-Wertes.

Im Gegensatz zu den Resultaten, die nach gleicher Arbeitsweise, aber ohne Extraktion des Eisens erhalten wurden, sind diese Werte sehr gut vergleichbar. Besonders deutlich wird dies in der zusammenfassenden Tabelle 10. Die mit „mit $Fe(OH)_3$-Nd." bezeichnete Kolonne enthält diejenigen Werte, zu deren Bestimmung die Chromatlösung einfach von dem abgesetzten Ferrihydroxyd-Silberchloridniederschlag-Gemisch abpipettiert wurde. Mit „nach Filtr." wurden alle die Werte bezeichnet, bei denen die Chromatlösung zum Kolorimetrieren abfiltriert wurde; die letzte Kolonne umfaßt die nach Extraktion des Eisens erhaltenen Werte. Als „Sollwert" ist derjenige Wert bezeichnet, der als Mittel von zwei unabhängigen Bestimmungsmethoden (kolorimetrisch und maßanalytisch) erhalten wurde.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß bei der kolorimetrischen Bestimmung des Chroms nach der Ammonpersulfat-Silbernitratmethode bei Einwagen von Mengen unter 100 mg Stahl das Eisen extrahiert werden muß.

Tabelle 10.

Zusammenstellung der Resultate der verschiedenen Arbeitsmethoden bei wechselnden Einwagen (vergleiche Tabelle 6 und 9).

Sollwert 14,51 % Chrom

Einwage mg Chromstahl	% Chrom gefunden mit $Fe(OH)_3$ Niederschlag	nach Filtration	nach Extraktion mit Äther
10	23,50	23,25	14,65
25	21,40	21,10	14,50
50	18,80	18,35	14,55
100	14,90	14,40	14,45

7. Kolorimetrische Bestimmung des Chroms nach Oxydation mit Perchlorsäure

Die Oxydation von Chrom(III)salz zu CrO_4'' in saurer Lösung ist von verschiedenen Autoren für die Chrombestimmung in Stahl vorgeschlagen worden. Die wichtigsten Arbeiten hierüber sind auf Seite 36 zusammengestellt.

Zur Oxydation des Cr^{III} zu CrO_4'' mit Perchlorsäure arbeitete ich zuerst nach der folgenden Vorschrift von *G. Semel*[27], welche mir besonders geeignet erschien: Von rostfreien Stählen werden 0,25—0,5 g Stahl unter Erwärmen in Königswasser gelöst, mit 30 ccm 70 % Überchlorsäure versetzt und abgeraucht. Nach dem Erkalten wird mit Wasser verdünnt, in einen Meßkolben filtriert und zur Zerstörung der Gelbfärbung des Eisens Natriumfluoridlösung zugegeben. Alsdann wird unter Verwendung des Blaufilters Hg 436 kolorimetriert.

Bedenken gegen die Methode hat *M. Z. de Lippa*[28] geäußert. Er behauptet, daß die Säurekonzentration und die Kochzeit das Resultat merklich beeinträchtigen können.

Zur Prüfung des Verfahrens wurden zuerst Eichkurven unter Verwendung von analysenreinem Kaliumbichromat aufgenommen, wobei die Extinktion des Bichromats als Maß für den Chromgehalt diente. Im Bereiche von 0—2 mg Cr/100 ccm wurde in der 5-ccm-Küvette gemessen, Gehalte von 0—40 mg Cr/100 ccm in der 1-ccm-Küvette (Hage-

[27] Stahl und Eisen **59**, 1275 (1939).

[28] Analyst **71**, 34 (1946).

photlampe, Blaufilter Hg 436). Die erhaltene Extinktionskurve führte durch den Nullpunkt und entsprach einem molaren Extinktionskoeffizienten von 3,42. Die Methode ist also im Vergleich zu der Messung in der alkalischen Lösung bei Verwendung des Blaufilter Hg 436 etwas weniger empfindlich.

Um den Einfluß der Säurekonzentration festzustellen, wurden von jeder Eichkurve ein Wertepaar mit zwei verschiedenen Konzentrationen an Perchlorsäure gemessen. Die Meßwerte sind in Tabelle 11 zusammengestellt.

Tabelle 11.

	Extinktion E		
	20 mg Cr	1 mg Cr	0,2 mg Cr
ohne $HClO_4$	0,848	0,214	0,047
5 % $HClO_4$	0,913	0,214	0,044
50 % $HClO_4$	0,828	0,220	0,040

Auf Grund dieser Messungen sieht man, daß bei dem großen Einfluß der Säurekonzentration auf die Größe des Extinktionskoeffizienten eine photometrische Chrombestimmung durch Oxydation mit Perchlorsäure nur sehr ungenaue Resultate ergeben konnte. Ich versuchte nun, durch genau gleiche Versuchsbedingungen vergleichbare Resultate zu erhalten. Die zugegebene Perchlorsäuremenge, wie auch die zum Lösen verwendete Säure, war bei allen Versuchen gleich groß. Es zeigte sich jedoch sehr bald, daß es praktisch unmöglich war, das Abrauchen mit Perchlorsäure so zu leiten, daß die Endkonzentration an Säure bei allen Versuchen gleich war. Trotz nahezu gleicher Einwagen und gleicher Perchlorsäuremengen reichte die zugesetzte Menge Säure nicht immer aus, um die Oxydation zu erreichen und es mußte nochmals Säure zugesetzt werden. Es wurden jeweils 4 Proben gleichzeitig auf einer großen Heizkalotte zum Abrauchen erhitzt, um möglichst gleiche Erhitzung zu gewährleisten. Die Arbeitsvorschrift war die folgende:

Ungefähr 100 mg des Chromnickelstahles wurden in je 20 ccm Königswasser unter Erwärmen gelöst. Der Säureüberschuß wurde durch Eindampfen bis fast zur Trockne verjagt, alsdann wurden 30 ccm reinste Perchlorsäure (70 %) zugegeben und die Proben auf der Heizkalotte erhitzt bis die Perchlorsäure stark abrauchte und die Farbe der Lösung nach orange umgeschlagen hatte. Alsdann wurden die Proben erkalten gelassen und mit etwas Wasser verdünnt. Nun wurden die Lösungen in 100 ccm Meßkolben filtriert, 30 ccm 2 % Natriumfluoridlösung zugegeben und nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur zur Marke aufgefüllt. Kolorimetriert wurde, wenn nötig, nach entsprechender Verdünnung, mit der Hagephotlampe und dem Blaufilter Hg 436.

Die erhaltenen Werte zeigten trotz mehrfacher sorgfältigster Wiederholung so große Schwankungen, daß auf eine weitere Verfolgung

der Methode verzichtet wurde. Die Bedenken von *M. Z. de Lippa*[29] gegen diese Methode scheinen demnach berechtigt zu sein.

8. Kolorimetrische Bestimmung mit Diphenylcarbazid nach Oxydation mit Perchlorsäure

Ich versuchte nun die Anwendung der an sich eleganten Oxydation mit Perchlorsäure bei der Bestimmung kleinster Chromgehalte mit Diphenylcarbazid[30].

Die Eichkurve ermittelte ich mit einer Bichromatlösung aus reinstem Bichromat z. A. Gemessen wurden Werte im Bereiche von 10—200 γ Cr/100 ccm. Die Schichtdicke betrug 1 cm, als bestes Filter erwies sich, in Übereinstimmung mit der Literatur, das Grünfilter S 53. Aus der Eichgeraden im obenerwähnten Bereich errechnet sich ein molarer Extinktionskoeffizient von 6,87. Die Färbungen konnten sofort kolorimetriert werden und veränderten sich während 24 Stunden praktisch nicht, nachher verblaßten sie etwas.

Die folgende Vorschrift hat sich bei meinen Versuchen bewährt: Etwa 1 g des chromarmen Stahles wurde in Salzsäure gelöst und nachher mit etwas konz. Salpetersäure oxydiert. Der Säureüberschuß wurde durch fast völliges Eindampfen weitgehend entfernt und dann 50 ccm Perchlorsäure (20 %) zugegeben. Alsdann wurden die Proben auf der elektrischen Heizkalotte bis zum starken Rauchen erhitzt, abkühlen gelassen und mit Wasser auf ca. 50 ccm verdünnt. Nun wurde in einen 100 ccm Meßkolben filtriert, zur komplexen Bindung des Eisens 3 ccm reine Phosphorsäure zugegeben, nach dem Abkühlen zur Marke aufgefüllt und kolorimetriert.

Einwage	Cr gef. %
1,3282 g	0,0098
1,3185 g	0,0095

Zur Oxydation von sehr kleinen Chrommengen scheint die Perchlorsäuremethode brauchbar zu sein. Ich verwendete sie zur Bestimmung kleinster Chrommengen in den von mir untersuchten Schweißnähten.

9. Maßanalytische Bestimmung des Chroms nach Oxydation mit Perchlorsäure

Da die kolorimetrische Bestimmung von größeren Mengen Chrom nach der Oxydation mit Perchlorsäure keine befriedigenden Resultate

[29] l. c.

[30] *Lange,* Kolorimetr. Analyse S. 114 (Berlin 1941).

ergeben hatte, versuchte ich, das durch Kochen mit $HClO_4$ gebildete Cr^{VI} maßanalytisch zu bestimmen.

Vorerst untersuchte ich die Titration von reinem Bichromat in schwefelsaurer, salzsaurer und perchlorsaurer Lösung. Da die Perchlorsäure in verdünnter wässeriger Lösung nur die Eigenschaften einer starken Säure hat, die Oxydationswirkung tritt erst bei hoher Temperatur in Erscheinung, sind bei Anwendung perchlorsaurer Lösungen keine Fehler zu befürchten. Die vergleichenden Versuche wurden wie folgt durchgeführt: Vorgelegt wurden je 10 ccm einer 0,1-n. Lösung von reinstem Bichromat. Dazu wurde jeweils so viel konz. Salzsäure, Schwefelsäure oder Perchlorsäure gegeben, daß die Lösung bei einem Volumen von 50 ccm 10 % der entsprechenden Säure enthielt. Diese Lösungen wurden mit einer mit Kaliumpermanganat eingestellten 0,1-n. Ferroammoniumsulfatlösung titriert. Die Versuchsresultate sind in Tabelle 12 zusammengestellt.

Tabelle 12.

Lösung (Volumen 50 ccm)	Endpunkt ber.	Endpunkt gef.
10 % Schwefelsäure	10,00 ccm	9,95 ccm
10 % Salzsäure		10,01 ccm
10 % Perchlorsäure		9,97 ccm

Die Reduktion von Cr^{VI} zu Cr^{III} kann also in schwefelsaurer, salzsaurer und perchlorsaurer Lösung mit gleicher Genauigkeit durchgeführt werden.

Als Oxydationsmittel in saurer Lösung werden Ammonpersulfat-Silbernitrat, Permanganat und Perchlorsäure am meisten vorgeschlagen. Um diese drei Oxydationsmittel vergleichen zu können, führte ich zuerst Testversuche mit einer Chromalaunlösung und nachher mit Stahlproben durch.

Zur Herstellung einer Chromalaunlösung mit 1 mg Cr/ccm wurden 9,6023 g Kaliumchromalaun ($KCr(SO_4)_2 \cdot 12$ aq) in 1 Liter destilliertem Wasser gelöst. Zur Titerbestimmung wurden 10 ccm der Lösung mit Natronlauge stark alkalisch gemacht und mit Perhydrol oxydiert. Die Oxydation setzte schon in der Kälte ein und wurde durch gelindes Erwärmen auf der Heizplatte beendet. Alsdann wurde noch kurz zum Sieden erhitzt und die Lösung nach dem Abkühlen mit Schwefelsäure kongosauer gemacht. Nun wurde der Chromgehalt durch elektrometrische Titration mit einer eingestellten 0,1-n. Ferroammoniumsulfatlösung bestimmt. Verbraucht wurden 5,95 ccm Fe^{II}-Lösung entsprechend 10,33 mg Chrom/10 ccm Testlösung.

a) Oxydation mit Permanganat in saurer Lösung: Diese Methode entspricht der Arbeitsvorschrift von *A. Kopmann*[31], die schon in der Literaturübersicht beschrieben wurde.

[31] l. c.

10 ccm der Chromalaunlösung wurden mit 2-n. Schwefelsäure angesäuert, zum Sieden erhitzt und bis zur bleibenden Rotfärbung mit 0,1-n. Permanganatlösung versetzt. Zur Zerstörung des Überschusses an Permanganat wurde zu der noch heißen Lösung bis eben zur Klärung Salzsäure 1 : 1 zugegeben und das Chlor ausgekocht. Dann wurde sofort abgekühlt, die Lösung mit Schwefelsäure stark angesäuert und mit 0,1-n. Ferroammoniumsulfat titriert.

mg Cr ber. 10,33 gef. 10,48; 10,14

b) Oxydation mit Ammonpersulfat in saurer Lösung: Die Oxydationsversuche mit Ammonpersulfat-Silbernitrat wurden in Anlehnung an die von *E. Schiffer* und *P. Klinger*[32] gegebene Arbeitsvorschrift durchgeführt.

10 ccm der Chromalauntestlösung wurden mit Schwefelsäure angesäuert, mit 1 ccm 0,5 % Silbernitratlösung und 2 ccm 15 % Ammonpersulfatlösung versetzt und zum Sieden erhitzt. Nach 10 Minuten Kochen wurde der Überschuß an Persulfat durch Zugabe von kleinen Mengen Kochsalz zerstört und das Chlor weggekocht. Nach dem Abkühlen wurde mit 1 ccm konz. Schwefelsäure versetzt und das gebildete Chromat durch Reduktion mit einer eingestellten Lösung von 0,1-n. Ferroammoniumsulfatlösung bestimmt.

mg Cr ber. 10,33 gef. 10,35; 10,33

c) Oxydation mit Perchlorsäure:

10 ccm der Chromalaunlösung wurden mit 20 ccm Perchlorsäure (70 %) abgeraucht. Nach dem Erkalten wurde mit dest. Wasser verdünnt und mit 0,1-n. Ferroammoniumsulfat titriert.

mg Cr ber. 10,33 gef. 10,34; 10,33

Die Resultate der vergleichenden Oxydationsversuche sind in Tabelle 13 zusammengestellt.

Tabelle 13.

Oxydationsmittel	mg Cr ber.	mg Cr gef.
H_2O_2 alkalisch		
Titerbestimmung	—	10,33
Permanganat sauer	10,33	10,48
		10,14
Persulfat sauer	10,33	10,33
		10,35
Perchlorsäure	10,33	10,34
		10,33

[32] l. c.

Der Vergleich der Resultate zeigt, daß die Persulfatmethode und die Oxydation mit Perchlorsäure gleichwertige Resultate ergeben, wobei aber die Perchlorsäure ein wesentlich einfacheres Arbeiten gestattet. Die Oxydation mit Permanganat ist bei weitem nicht so genau.

Die bei den früheren Versuchen erwähnten Ungenauigkeiten bei der Anwendung der Überchlorsäure als Oxydationsmittel scheinen also nicht auf einer unvollständigen Oxydation, sondern auf der unvollkommenen Kolorimetrie des Bichromations in perchlorsaurer Lösung zu beruhen.

Um weitere Vergleichsmöglichkeiten zu haben, wurden nach den gleichen Methoden Analysen an einem Chromstahl durchgeführt.

Methode a): 99,8 mg des Stahles wurden in 10 ccm Schwefelsäure-Phosphorsäure gelöst (30 g Natriumbiphosphat in 500 ccm Wasser mit 100 ccm konz. Schwefelsäure versetzt). Nach dem Lösen wurde mit 1 ccm konz. Salpetersäure oxydiert und die Lösung nach dem Verdünnen mit ca. 50 ccm heißem Wasser zum Sieden erhitzt. Nun wurde mit 0,1-n. Permanganatlösung bis zur bleibenden Rotfärbung versetzt, erneut aufgekocht und die Lösung noch heiß durch Zugabe von Salzsäure 1 : 1 geklärt. Durch Kochen wurde das gebildete Chlor entfernt, die Lösung abgekühlt und mit eingestelltem 0,1-n. Ferroammoniumsulfat elektrometrisch titriert.

% Cr gefunden 9,88; 11,39

Methode b): 99,5 mg des Stahles wurden in 5 ccm Mischsäure (Perchlorsäure-Phosphorsäure 1 : 2) gelöst, mit 30 ccm heißem Wasser verdünnt und zum Sieden erhitzt. Dann wurde 1 ccm 0,5 % Silbernitrat und 2 ccm 15 % Ammonpersulfatlösung zugegeben, nach 10 Minuten wurde die Lösung durch Zugabe von Salzsäure 1 : 1 vom Überschuß an Ammonpersulfat befreit und abgekühlt. Nach Zugabe von 3 ccm. konz. Schwefelsäure wurde das Chrom durch Titration mit 0,1-n. Ferroammoniumsulfat bestimmt.

% Cr gefunden 10,35; 10,38

Methode c): 99,6 mg Stahl wurden in 10 ccm Königswasser gelöst und nachher mit 20 ccm 70 % Perchlorsäure abgeraucht, bis die Farbe der Lösung nach rotorange umschlug. Nach dem Erkalten wurde mit 50 ccm Wasser verdünnt, 3 ccm konz. Schwefelsäure zugegeben und alsdann mit 0,1-n. Ferroammoniumsulfat titriert.

% Cr gefunden 10,35; 10,36

In Tabelle 14 sind die Resultate der Vergleichsanalysen zusammengestellt.

Tabelle 14.

Oxydationsmittel	% Cr gefunden
Permanganat sauer	9,88
	11,39
Persulfat sauer	10,35
	10,38
Perchlorsäure	10,35
	10,36

Auch bei diesen Bestimmungen ergaben die mit Permanganat oxydierten Proben die größte Streuung (vgl. Tabelle 14). Die Methoden mit Perchlorsäure oder mit Persulfat sind praktisch gleichwertig. Die Oxydation von Stahllösungen mit Perchlorsäure zur maßanalytischen Chrombestimmung kann als sehr genau empfohlen werden.

IV.

Zur Kenntnis der Trennung von Nickel und Chrom durch Hydroxyd-Fällung

Es handelte sich nun noch darum, eine genaue Trennung von Chrom und Nickel in Lösungen von legierten Stählen zu finden. Zunächst wurde versucht, in der gemeinsamen Fällung der Hydroxyde das Chrom durch Oxydation zum Chromat wieder in Lösung zu bringen, nachdem zuvor das Eisenchlorid mit Äther-Salzsäure extrahiert worden war.

1. Methode

Die Stahlprobe wurde in Salzsäure und wenig Salpetersäure gelöst und zur Abscheidung der Hauptmenge der Kieselsäure zur Trockne verdampft. Nachher wurde das Eisen nach *Rothe* extrahiert und der Äther aus der salzsauren Lösung durch gelindes Erwärmen vertrieben. Zur Trennung von Nickel und Chrom wurde die Lösung mit 2-n. Natronlauge alkalisch gemacht und mit 2 ccm Perhydrol versetzt. Nun wurde die Lösung schwach erwärmt und nach einer halben Stunde der Überschuß an Perhydrol durch Kochen zerstört. Die gelbe Chromatlösung wurde abfiltriert und der Nickelhydroxydniederschlag so lange ausgewaschen, bis das Waschwasser keine Chromatreaktion mehr gab. Der Niederschlag wurde direkt im Filter mit warmer Salzsäure 1 : 1 gelöst und erneut wie vorstehend beschrieben gefällt. Der Niederschlag wurde wieder mit warmem Wasser bis zum Verschwinden der Chromatreaktion gewaschen. Um die Vollständigkeit der Trennung zu prüfen, wurde der Nickelniederschlag nochmals in verdünnter Salzsäure gelöst, mit 2-n. Natronlauge alkalisch gemacht und mit Wasserstoffsuperoxyd oxydiert. Das Filtrat war auch dieses Mal chromathaltig. Es zeigte sich, daß die Mitfällung so stark ist, daß selbst bei fünfmaligem Umfällen des Niederschlages nach vorstehenden Angaben, der Nickelniederschlag noch merkliche Mengen Chrom enthielt. Infolge dieses schlechten Resultates wurden die Versuche nicht weitergeführt und auch nicht quantitativ ausgewertet.

2. Methode

Die Lösung der Stahlprobe wurde wie bei Methode 1 vorbereitet, nachher in der Siedehitze mit einem großen Überschuß von Ammoniak gefällt, wobei das Nickel als Hexamminkomplex in Lösung gehalten werden sollte, während das Chrom als Hydroxyd gefällt wird. Die Fällung wurde auch hier doppelt ausgeführt. Der Chromniederschlag wurde

nachher ebenfalls in verdünnter Schwefelsäure gelöst, mit Natronlauge versetzt und mit Perhydrol oxydiert. Auch bei dieser Arbeitsweise war infolge der sehr starken Mitfällung des Nickels keine brauchbare Trennung zu erreichen. Nach fünfmaligem Umfällen des Chromhydroxydniederschlages konnte im Filtrat noch Nickel nachgewiesen werden. Auch diese Art der Trennung wurde nicht weiter verfolgt.

Einzig gangbar erschien nun noch der Weg der asymptotischen Fällung der Hydroxyde. *H. T. S. Britton*[1] hat die p_H-Werte der Fällung für verschiedene Hydroxyde elektrometrisch bestimmt und gibt für Nickel und Chrom die Werte 6,7 und 5,3 an. Es galt nun, für die Fällung einen geeigneten Indikator zu finden. Methylrot mit dem Umschlagsgebiet 4,4 (rot) und 6,3 (gelb) erschien für den vorgesehenen Zweck geeignet. Um für die Hydrolyse die günstigsten Verhältnisse zu haben, wurden alle Fällungen bei 70° ausgeführt, die Filtration erfolgte mit einem Heißwassertrichter bei der gleichen Temperatur. Filterpapier wurde mit der Indikatorlösung getränkt und die Analysenlösung zur p_H-Bestimmung mit einem fein ausgezogenen Glasstab aufgetropft.

Trennungsbeispiel: 100 ccm Lösung enthielten 6,615 mg Nickel als Sulfat und 12,625 mg Chrom als Kaliumchromalaun. Die Lösung wurde durch Zugabe von festem Ammonchlorid 0,5-n. an NH_4^+ gemacht und bei 70° tropfenweise aus einer Bürette mit 0,5-n. Ammoniak gefällt bis Methylrotpapier eben schwach gelb gefärbt wurde (p_H ca. 6,5). Der Niederschlag wurde nun im Heißwassertrichter abfiltriert und noch zweimal genau gleich umgefällt. Das Nickel wurde in den Filtraten getrennt bestimmt. Die in den drei Filtraten gefundenen Nickelmengen sind in Tabelle 15 zusammengestellt.

Tabelle 15.

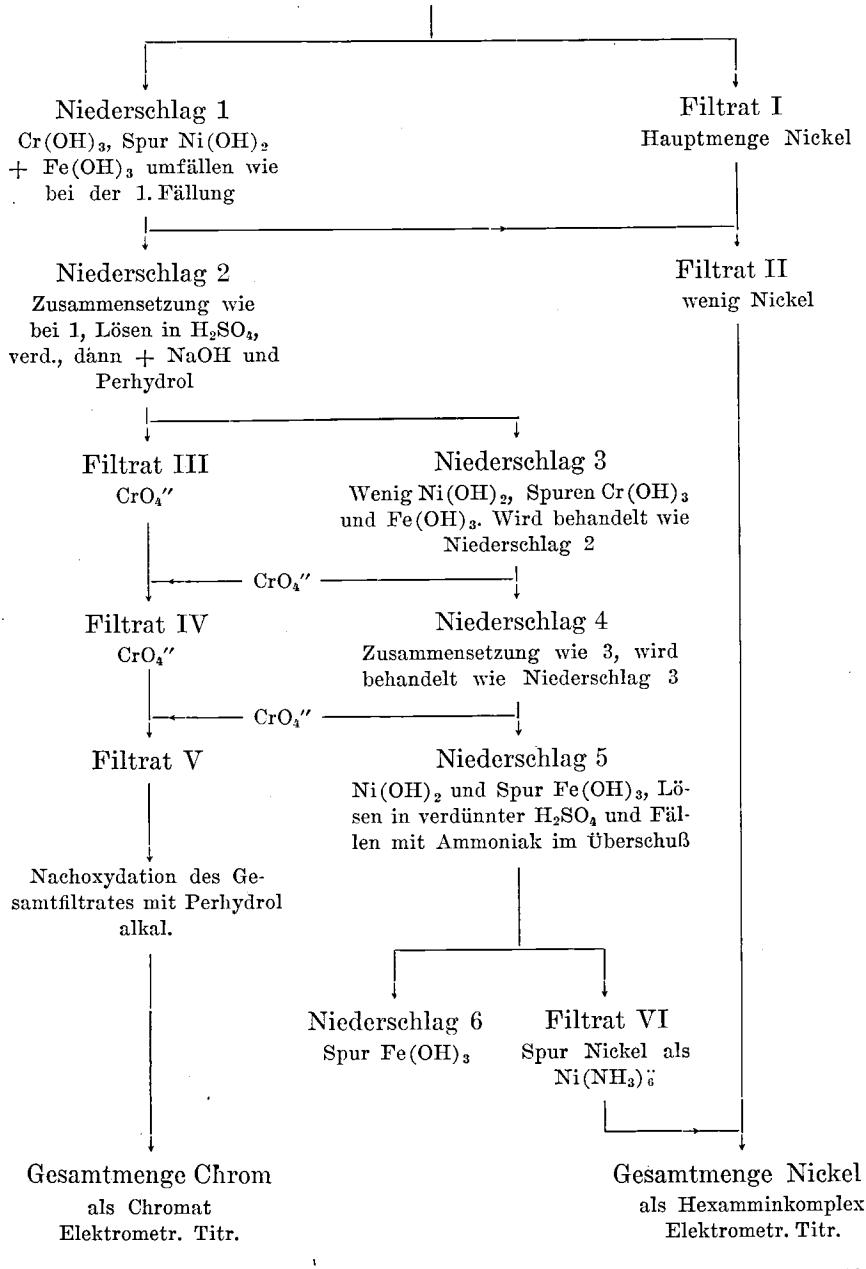
Filtrat Nr.	Nickel gefunden	Nickel gef. Summe	
1	5,515 mg	5,515 mg	(1)
2	0,867	6,382	(1+2)
3	0,169	6,551	(1+2+3)

Bei einer vorgelegten Menge von 6,615 mg Nickel ergibt sich ein Verlust von 0,064 mg Nickel = 0,97 % der vorgelegten Menge. Die Methode der asymptotischen Hydroxydfällung wurde an Testlösungen und auch an Stahlproben ausprobiert. Das Eisen wurde vorgängig nach der *Rothe*'schen Methode mit Äther-Salzsäure extrahiert. Nickel und Chrom und die verbleibenden Spuren von Eisen wurden durch zweimalige asymptotische Fällung getrennt und dann das Chrom durch alkalische Oxydation mit Perhydrol zum Chromat oxydiert. Um allfällige Spuren von mit dem Nickel mitgefälltem Chrom zu gewinnen, wurde der Nickelniederschlag ebenfalls nochmals umgefällt, wobei das Chrom durch alkalische Oxydation abgetrennt wurde. Der Gang der Trennung ist am besten aus dem folgenden Schema ersichtlich.

[1] Ann. rep. **40**, 43 (1943).

Analysenschema zur Trennung von Nickel und Chrom durch asymptotische Hydroxydfällung.

Stahllösung, Fe extrahiert, Volumen 200 ccm, 0,5-n. an NH_4^+, Fällung mit 0,5-n. NH_3 bis Methylrotpapier eben gelb · p_H ungefähr 6,5.



Infolge der sehr kleinen Niederschläge 3, 4 und 5 nimmt deren Umfällen sehr wenig Zeit in Anspruch und ist sehr leicht durchzuführen.

Die bei Versuchen mit Testlösungen und bei der Analyse von Stahlproben erreichten Resultate sind nachstehend zusammengestellt.

Testlösung:

enthaltend	gef. durch Hydroxydtrennung
21,30 mg Nickel	21,60 mg = 101,4 %
55,55 mg Chrom	55,00 mg = 99,0 %

Chromnickelstahl vom Typus V2A:

Analyse	Chrom	19,62 %
	Nickel	9,99 %

Einwage	gef. durch Hydroxydtrennung	
338,30 mg	Chrom 19,43 %	Nickel 9,87 %
336,50 mg	19,50 %	9,89 %

Die obigen Zahlen zeigen, daß in der Stahlanalyse eine Hydroxydtrennung von Chrom und Nickel nicht zu empfehlen ist. Viel einfacher und genauer ist die direkte Bestimmung der beiden Metalle in gesonderten Proben wie beschrieben worden ist.

V.

Siliciumbestimmung

A. Literaturbesprechung

Die Bestimmung des Siliciums in Eisen und Stahl kann gravimetrisch, kolorimetrisch oder maßanalytisch, in manchen Fällen auch spektralanalytisch erfolgen.

Bei der gravimetrischen Bestimmung wird das im Metall gelöste und als Silicid vorhandene Silicium als in verdünnter Säure unlösliche, wasserfreie Kieselsäure abgeschieden. Dies kann durch Eindampfen der sauren Lösung erreicht werden. Zum Lösen der Metallprobe kommen Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure oder Perchlorsäure, sowie Gemische derselben in Frage. In speziellen Fällen kann auch Bromsalzsäure verwendet werden. Die abgeschiedene Kieselsäure, die meist mit Eisen, bei legierten Stählen auch mit anderen Oxyden (Ti, Ta, Nb, W), verunreinigt ist, wird nach dem Glühen und Wägen mit Schwefelsäure-Flußsäure abgeraucht und das Silicium aus der Gewichtsdifferenz errechnet. *A. Stadeler*[1] hat die Abscheidung der Kieselsäure mit Säuren eingehend beschrieben. Bei dem Salzsäureverfahren muß das Filtrat von der Siliciumbestimmung bei genauen Bestimmungen nochmals eingedampft werden, um Spuren gelöster Kieselsäure auch noch zu erfassen. Um die Entwässerungstemperatur zu erhöhen und so ein zeitraubendes Eindampfen des Filtrates zu ersparen, wurde vorgeschlagen, die Stahllösung mit Schwefelsäure abzurauchen, doch hat *H. Pinsl*[2] festgestellt, daß auch bei dieser Arbeitsweise bis zu 0,5 % Kieselsäure im Filtrat bleiben, so daß dieses nochmals eingedampft werden muß. *H. Wolf*[3] fand ebenfalls, daß auch nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure infolge ungenügender Entwässerung der Kieselsäure noch merkliche Fehler entstehen. Hingegen hat das Abrauchen mit Schwefelsäure den Vorteil, daß auch schwer lösliche Karbide zersetzt werden. Beim Abrauchen hochprozentiger Chromnickelstähle entsteht jedoch recht schwerlösliches Chrom- und Nickelsulfat, weshalb in solchen Fällen das Abrauchen mit Schwefelsäure zu ver-

[1] Stahl und Eisen **47**, 966 (1927).

[2] Chem. Ztg. **50**, 924 (1926).

[3] Chem. Ztg. **54**, 878 (1930).

werfen ist. Das Abscheiden durch mehrfaches Eindampfen mit Salzsäure wird als sehr genaues, wenn auch zeitraubendes Verfahren angegeben. Nach *G. Semel*[4] gestattet Perchlorsäure infolge ihres hohen Siedepunktes, verbunden mit sehr starker Oxydationswirkung, ein sehr rasches Arbeiten. Nach *P. Bardenheuer* und *H. Ploum*[5] wird beim Lösen von Stählen in wenig oxydierenden Säuren nicht alles Silicium als Kieselsäure abgeschieden, sondern es entstehen auch Körper, die mit Alkalien Wasserstoff entwickeln, vermutlich *Siloxane*.

Sehr elegant ist die Fällung der Kieselsäure aus sauren Lösungen mit Gelatine, welche *L. Weiß* und *H. Sieger*[6] sehr ausführlich untersucht haben. *L. Weiß*[7] empfiehlt das Verfahren für die Siliciumbestimmung in Eisen und Stahl. Die Gelatine flockt unter geeigneten Bedingungen das Kieselsäuresol quantitativ als leichtfiltrierbares Gel aus, wodurch sich das zeitraubende Eindampfen der Filtrate erübrigt.

Die Kieselsäure kann auch so bestimmt werden, daß man das Eisen und alle anderen Legierungsmetalle mit einem die Kieselsäure nicht angreifenden Reagens entfernt. Dies kann nach *P. Bardenheuer* und Mitarbeiter[8] mit gesättigtem Bromwasser, durch Zugabe von festem Jod zu der mit Wasser bedeckten Stahlprobe oder durch Glühen im trockenen Chlorstrome erfolgen.

Die sich in saurer Lösung bildende komplexe gelbe Silikomolybdänsäure wurde vielfach zur kolorimetrischen Bestimmung der Kieselsäure herangezogen. *A. Jolles* und *F. Neurath*[9] sowie *L. W. Winkler*[10] haben schon früh die Gelbfärbung der Silikomolybdänsäure zur Kieselsäurebestimmung im Wasser herangezogen. Die Färbung ist vom p_H der Lösung abhängig und nicht ganz spezifisch. Phosphor- und Arsensäure geben ebenfalls gelbe Molybdänsäurekomplexe, in Gegenwart von Eisen wird Eisensilikomolybdat gebildet. Reduzierende Substanzen, z. B. Ferrosalze, reduzieren den gelben Komplex zum Molybdänblau. Es wurden deshalb viele Varianten gewählt um diese Störungen bei der Wasseranalyse auszuschalten[11].

Der gelbe Komplex der Silikomolybdänsäure wurde auch zur Siliciumbestimmung in Stahl vorgeschlagen. In der Stahlanalyse können

---

[4] Stahl und Eisen **59**, 1275 (1939).

[5] Mittg. des Kaiser-Wilhelm-Institutes für Eisenforschung **9**, 207 (1927).

[6] Z. anal. Ch. **119**, 245 (1940).

[7] Arch. Eisenhüttenw. **15**, 13 (1941/42).

[8] l. c.

[9] Z. angew. Ch. **11**, 315 (1898).

[10] Z. angew. Ch. **27**, 511 (1914).

[11] C. r. **176**, 1478 (1923), Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **2**, 276 (1930).

als Fehlerquellen auftreten: Die gelbe Phosphormolybdänsäure, Bildung von Eisensilikomolybdat, die gelbe Eigenfarbe der Eisensalze und die vom Kohlenstoff herrührende Gelbfärbung salpetersaurer Stahllösungen. *H. Pinsl*[12] fand, daß die einmal gebildete Silikomolybdänsäure bei einem Zusatz von Natriumfluorid nicht zerstört wird, während die Phosphormolybdänsäure entfärbt wird und die gelbe Eisenfärbung durch Komplexbildung verschwindet. *P. Klinger* und *W. Koch*[13] gehen so vor, daß sie Eisen und Phosphorsäure durch Fällung mit Calziumkarbonat beseitigen und die vom Kohlenstoff herrührende Gelbfärbung mit Tierkohle entfernen. Diese Bestimmungsmethode ist aber nur bei Eisen und unlegierten Stählen verwendbar. *R. Weihrich* und *W. Schwarz*[14] haben versucht, ein Verfahren zu finden, nach dem die kolorimetrische Siliciumbestimmung in allen Stahl- und Eisensorten ausführbar ist. Um mit einer Eichkurve auszukommen, wird die Einwage geändert. Die von der Phosphorsäure und vom Eisen herrührenden Störungen werden durch Zugabe von Natriumfluorid behoben. *D. Rozental*[15] hat das Verfahren von *Weihrich* und *Schwartz*[14] übernommen und empfiehlt bei Chromstählen den Siliciumgehalt mittels einer rechnerischen Korrektur zu berichtigen. *D. F. Clausen*[16] reduziert zur Siliciumbestimmung in Stahl den gelben Silikomolybdänsäurekomplex mit Stannochlorid zum Molybdänblau, welches kolorimetrisch bestimmt wird.

Für die Messung der Gelbfärbung mit dem Zeiß'schen Pulfrich Stufenphotometer wird das Blaufilter Hg 436 verwendet.

Als Standardlösung für die Vergleichskolorimetrie werden mit Borax gepufferte Kaliumchromatlösung oder wässerige Pikrinsäurelösung empfohlen[17].

Bei allen kolorimetrischen Bestimmungsmethoden liegt die Schwierigkeit in dem verschiedenen kolloiden Zustand der Kieselsäure je nach der Art der Vorbehandlung der Analysenlösung. Entwässerte Kieselsäure reagiert nicht mit Ammonmolybdat. *C. H. R. Gentry*[18] glaubt, daß auf Grund dieser Tatsache ein Verfahren zur Bestimmung des Siliciums neben der freien Kieselsäure ausgearbeitet werden könnte. Außerdem neigen Silikatlösungen nahe beim Neutralpunkt zur Poly-

---

[12] Arch. Eisenhüttenw. **9**, 223 (1935/36).
[13] Techn. Mittg. Krupp **3**, 58 (1935).
[14] Arch. Eisenhüttenw. **14**, 501 (1941).
[15] Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **17**, 222 (1945).
[16] Anachem. News **6**, 41 (1946); cf. Chem. Abstr. **40**, 3696 (1946).
[17] Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **6**, 348 (1934).
[18] J. Soc. Chem. Ind. **65**, 90 (1946).

merisation, verschieden stark polymerisierte Kieselsäuren unterscheiden sich in ihrer Reaktionsfähigkeit gegenüber Ammonmolybdat. Die besten Resultate erhält man nach *M. F. Adams*[19], wenn man die Kieselsäure mit Perchlorsäure abscheidet, glüht und durch Aufschließen mit Soda in Alkalisilikat verwandelt. Diese einheitliche und reine Silikatlösung kann dann kolorimetrisch bestimmt werden. Bei sehr kleinen Kieselsäuremengen soll Perchlorsäure bei Gegenwart von viel Fremdsalzen keine einwandfreien Resultate ergeben, da dann die Löslichkeit der Kieselsäure in Perchlorsäure zu Fehlern Anlaß geben soll. In diesem Falle wird das Abrauchen mit Schwefelsäure empfohlen, doch kann dies bei hochlegierten Chromnickelstählen infolge Bildung schwerlöslicher Sulfate nicht durchgeführt werden.

Die Silikomolybdänsäure kann nach *C. Duval*[20] durch konduktometrische Titration mit Hexamethylentetramin (Urotropin) maßanalytisch bestimmt werden. Das sich bildende schwerlösliche Salz kann auch durch Glühen bei 650° in das Oxydgemisch $SiO_2 \cdot 12MoO_3$ verwandelt werden. Eine weitere maßanalytische Methode ist die folgende: Aus dem Urotropin des schwerlöslichen Silikomolybdänsäuresalzes wird durch Erwärmen mit Weinsäure der Formaldehyd abgespalten, in die Bisulfitverbindung übergeführt und jodometrisch titriert. *J. Mika*[21] bestimmt die Kieselsäure durch Titration des schwerlöslichen Pyridin-Silikomolybdates mit Lauge. *F. Kordon*[22] fällt die Kieselsäure mit Kalisalz und Fluorwasserstoffsäure als Kaliumsilikofluorid aus und titriert dieses mit Lauge.

B. Experimenteller Teil

Die direkte kolorimetrische Bestimmung des Siliciums im Stahl erschien mir wegen der vielen Fehlerquellen als ungeeignet. Ich erachtete das von *M. F. Adams*[23] vorgeschlagene Arbeitsverfahren für eine genaue Siliciumbestimmung als zuverlässig. Die Kieselsäure wird hierbei mit Perchlorsäure abgeschieden und durch Aufschluß in Alkalisilikat übergeführt, welches sich sehr genau kolorimetrisch bestimmen läßt.

---

[19] Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **17**, 542 (1945).
[20] C. r. **218**, 119 (1944).
[21] Arch. Eisenhüttenw. **18**, 7 (1944).
[22] Arch. Eisenhüttenw. **18**, 139 (1945).
[23] l. c.

1. Kolorimetrische Kieselsäurebestimmung

Herstellung reinster hydratischer Kieselsäure. Käufliches Wasserglas wurde unter gutem Rühren in der Kälte mit einem Überschuß an reiner Salzsäure versetzt. Der Kieselsäurebrei wurde abgenutscht und nachher in einer großen Reibschale mit viel heißem Wasser verrieben. Der feine Brei wurde erneut abgenutscht, reichlich mit heißem salzsäurehaltigem Wasser und nachher mit heißem destilliertem Wasser gewaschen. Diese Kieselsäure wurde nachher in ein Becherglas gebracht, mit Natronlauge in der Wärme gelöst und erneut mit Salzsäure gefällt. Das Auswaschen der gefällten Kieselsäure wurde wieder sehr sorgfältig ausgeführt. Die so erhaltene hydratische Kieselsäure wurde noch dreimal in gleicher Weise umgefällt, wobei jedesmal auf das Auswaschen besonderer Wert gelegt wurde. Von dieser viermal umgefällten Kieselsäure wurde nach dem Trocknen bei 110° (15 Stunden) der Glühverlust und der Abrauchrückstand mit reiner destillierter Flußsäure bestimmt.

Glühverlust	7,85 %
Abrauchrückstand	0,05 %
SiO_2 rein	92,10 %

Diese hydratische Kieselsäure wurde bei allen nachstehend beschriebenen Versuchen als Ausgangsmaterial verwendet.

Kolorimetrische Kieselsäurebestimmung. Die kolorimetrische Kieselsäurebestimmung wurde nach den Angaben von *A. Thiel*[24] durchgeführt, welche sich im hiesigen Laboratorium bestens bewährt hat. Zur Aufstellung einer Eichkurve wurde durch Lösen reinster hydratischer Kieselsäure in reinster Natronlauge eine Stammlösung mit 0,6 mg SiO_2/10 ccm hergestellt. Die Kieselsäure wurde in einer Platinschale durch Erwärmen auf dem Wasserbad gelöst, mit kaltem vierfach destilliertem Wasser rasch in einen Meßkolben aus Jenaerglas gespült, zur Marke aufgefüllt und sofort in eine Flasche, die zum Schutze der Lösung innen paraffiniert war, umgefüllt. Durch Verdünnen dieser Lösung wurden Konzentrationsstufen von 0,3—3 mg SiO_2/100 ccm hergestellt. Zu jeder Lösung wurden im Meßkolben 5 ccm 10 % Ammonmolybdatlösung und 1 ccm reine Salzsäure zugegeben. Die Kolben wurden zur Marke aufgefüllt und die Lösung nach 10 Minuten in der 3-cm-Küvette mit der Hagephotlampe und dem Blaufilter Hg 436 kolorimetriert. Die gemessenen Extinktionen ergaben im Bereich von 0,3—3 mg SiO_2/100 ccm eine genaue Eichgerade mit einem molaren

[24] Absolutkolorimetrie, Berlin 1939.

Extinktionskoeffizienten von 3,79. Die Ammonmolybdatlösung soll zur schwach alkalischen Silitkatlösung zugegeben werden und erst nachher die Salzsäure zugesetzt werden. Verfährt man umgekehrt, so entwickelt sich die Gelbfärbung nur unvollständig. Die Salzsäuremenge soll bei allen Versuchen möglichst konstant gewählt werden.

2. Studie über die Fällung der Kieselsäure

Durch Versuche mit reinen Alkalisilikatlösungen verglich ich die Wirksamkeit von Salzsäure, Perchlorsäure und Gelatine als Fällungsmittel für Kieselsäure. In einer weiteren Versuchsreihe wurde der Einfluß von Phosphation auf die Fällung der Kieselsäure untersucht. Die Fällung der Kieselsäure wurde auf 3 Arten durchgeführt:

1. Durch dreimaliges Eindampfen der Silikatlösung mit konzentrierter Salzsäure.
2. Durch einmaliges Abrauchen mit reiner Perchlorsäure.
3. Durch Fällung mit Gelatine nach *Weiß* und *Sieger*[25].

Als Ausgangslösung wurde eine reine Alkalisilikatlösung mit einem Gehalt von 15 mg SiO_2/10 ccm verwendet. Alle verwendeten Reagenzien wurden auf Kieselsäure geprüft. Die Abscheidung der Kieselsäure wurde in gebrauchten Porzellanschalen bester Qualität ausgeführt. Blindproben ergaben, daß von den Gefäßen keine nachweisbaren Kieselsäuremengen abgegeben wurden.

1. Fällung mit Salzsäure: 10 ccm Stammlösung entsprechend 15 mg SiO_2 wurden mit 10 ccm reinster konzentrierter Salzsäure in einer Porzellanschale auf der Heizplatte zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde noch zweimal mit je 10 ccm konzentrierter Salzsäure abgeraucht. Die so erhaltene Kieselsäure wurde mit heißem salzsäurehaltigem Wasser auf ein aschefreies Filter gebracht, mit heißem Wasser gewaschen und das Filter in einem Platintiegel naß verbrannt. Die Kieselsäure wurde vor dem Gebläse bis zur Gewichtskonstanz geglüht und alsdann gewogen. Nachher wurde die Kieselsäure mit wenigen Perlen reiner Natronlauge und wenig Wasser in der Wärme gelöst und in einen Meßkolben gespült. In einem aliquoten Teil der so erhaltenen Alkalisilikatlösung wurde die Kieselsäure nach den Angaben auf Seite 59 kolorimetrisch bestimmt. Die Resultate von zwei gleichen Versuchen sind in Tabelle 16 zusammengestellt.

---

[25] l. c.

2. Fällung mit Perchlorsäure: 10 ccm Silikatlösung entsprechend 15 mg SiO_2 wurden in einer Porzellanschale mit 10 ccm reinster 70 % Perchlorsäure z. A. „Kahlbaum" abgeraucht. Der Rückstand wurde mit verdünnter Salzsäure auf ein aschefreies Filter gebracht und mit heißem Wasser gut ausgewaschen. Das Filter wurde im Platintiegel verascht, die Kieselsäure bis zur Gewichtskonstanz geglüht und dann gewogen. Nachher wurde die Kieselsäure wie bei der Salzsäurefällung in Natronlauge gelöst und kolorimetriert. Die Resultate sind in Tabelle 16 zusammengestellt.

3. Fällung mit Gelatine: 10 ccm Natriumsilikatlösung mit einem Gehalt von 15 mg SiO_2 wurden mit 10 ccm konz. Salzsäure und 5 ccm heißem Wasser versetzt, die Schale mit einem Uhrglas bedeckt und die Lösung 10 Minuten zum Sieden erhitzt, nachher wurde nochmals 1 ccm konz. Salzsäure zugesetzt, um eine ungefähr 20 % Lösung zu erhalten. Zu der ungefähr auf 60—70° abgekühlten Lösung wurde 1 ccm einer warmen 4 % Gelatinelösung unter gutem Rühren zugetropft. Nach 10 Stunden Stehen wurden die Lösungen filtriert und die abgeschiedene Kieselsäure wie bei den vorstehenden Versuchen beschrieben gravimetrisch und kolorimetrisch bestimmt. Entgegen den Angaben der Literatur war die Fällung der Kieselsäure mit Gelatine erst nach längerem Stehen vollständig. Die erhaltenen Resultate sind in Tabelle 16 zusammengestellt.

Tabelle 16.

Vorgelegte Kieselsäure 15 mg SiO_2 als Na_2SiO_3.

Fällungsmittel	mg SiO_2 gefunden			
	gravimetr.		kolorimetr.	
Salzsäure	14,8	14,7	14,0	14,0
Perchlorsäure	15,0	15,0	14,8	14,7
Gelatine	14,2	14,2	14,3	14,1

Es zeigte sich, daß die Abscheidung mit Perchlorsäure die höchsten Resultate ergab. Die Abscheidung mit Gelatine gab sehr gleichmäßige, aber ziemlich tiefe Werte. Die Abweichung der kolorimetrischen Werte von den gravimetrisch bestimmten Mengen ist auf die relativ geringe Farbtiefe der Silikomolybdänsäure zurückzuführen, da eine relativ kleine Unsicherheit in der Extinktionsbestimmung einen ziemlich großen Gehaltsunterschied vortäuscht. Auf Grund dieser Versuchsergebnisse verwendete ich bei der Siliciumbestimmung in Stahl zur Abscheidung der Kieselsäure stets Perchlorsäure. Da bei der Chrombestimmung ebenfalls Perchlorsäure angewendet wurde, ergab sich auf diese Art eine sehr einfache Arbeitsmethode.

4. Kieselsäurebestimmung neben Phosphorsäure. Um zu prüfen, ob ein allfälliger Phosphorgehalt im Stahl die Siliciumbestimmung stören könnte, wurden Natriumsilikatlösungen vor der Abscheidung der Kieselsäure noch Natriumphosphatlösung (Na_2HPO_4) zugesetzt. Die Phosphorsäure wurde nach den Angaben von *A. Thiel*[26] ebenfalls kolorimetrisch bestimmt. Verwendet wurde die Reaktion von Phosphation mit Molybdänblau, welche im hiesigen Laboratorium zur Bestimmung des Phosphatgehaltes von Mineralwässern mit Erfolg verwendet wird.

Kolorimetrische Phosphatbestimmung:

Proben mit Phosphatgehalten von 0—100 γ P/50 ccm wurden mit 0,2 ccm gesättigter β-Dinitrophenollösung versetzt und durch Zugabe von verdünnter Sodalösung oder verdünnter Salzsäure auf schwach Hellgelb neutralisiert. Alsdann wurden 5 ccm Molybdänblaureagens (1 : 10 frisch verdünnt) und 5 ccm 1-n. Schwefelsäure zugegeben und die so vorbereiteten Lösungen während einer Stunde im siedenden Wasser erhitzt.

Molybdänblau-Reagens: 3 g Molybdäntrioxyd werden in ca. 50 ccm konzentrierter Schwefelsäure in der Hitze gelöst und nach dem Erkalten mit destilliertem Wasser auf 100 ccm verdünnt. Die Lösung wird nach Zugabe von 400 mg reinstem elektrolytisch hergestelltem Cadmium zur Reduktion kurz aufgekocht und dann vom unverbrauchten Cadmium abdekantiert.

Nach dem Erkalten wurden die Kolben zur Marke aufgefüllt und die Extinktion der Lösung in einer 3-ccm-Küvette mit der Hagephotlampe unter Verwendung des Gelbfilters Hg 576 kolorimetrisch bestimmt. Im Bereich von 0—100 γ P/50 ccm wurde eine gute Eichgerade erhalten.

Zur Bestimmung des Phosphors in den Filtraten von den Kieselsäurefällungen wurde genau wie vorstehend beschrieben verfahren. Bei großen Phosphatgehalten wurde ein aliquoter Teil der Lösung verwendet.

10 ccm Natriumsilikatlösung mit 15 mg SiO_2 wurden mit 10 ccm Phosphatlösung entsprechend 200 γ Phosphor versetzt und einmal mit 10 ccm 70 % reiner Perchlorsäure z. A. „Kahlbaum“ auf einer Heizkalotte abgeraucht. Der Rückstand wurde mit heißem Wasser auf ein aschefreies Filter gebracht, mit Wasser gut ausgewaschen und das Filter in einem Platintiegel verascht. Alsdann wurde vor dem Gebläse bis zur Gewichtskonstanz geglüht und gewogen. Nach dem Auflösen in Natronlauge wurde die Kieselsäure wie schon früher beschrieben auch noch kolorimetrisch bestimmt. Um die Absorptionsfähigkeit der Kieselsäure für Phosphation zu prüfen, wurde in einer zweiten Versuchsreihe

[26] Absolutkolorimetrie, Berlin 1939.

der Niederschlag mit verschiedenen Wassermengen ausgewaschen. (Gemessen an der Anzahl der Füllungen des Filters mit heißem Wasser.)

Versuchsresultate der SiO_2-Bestimmung neben Phosphation

mg Si		ber.	15,0	gef. 14,8
P	ber. 200 γ	gef. nach	10 × Auswaschen	152 γ
			15 × Auswaschen	186 γ
			20 × Auswaschen	200 γ

Die Versuchsresultate zeigen, daß ein allfälliger Phosphorgehalt von in der Stahlanalyse zu erwartender Größenordnung auf die Bestimmung des Siliciums keinen Einfluß hat. Das Phosphat kann durch sehr gutes Auswaschen des Kieselsäureniederschlages quantitativ ausgewaschen und bestimmt werden.

3. Siliciumbestimmung in Stahl

Zur Siliciumbestimmung in Stahl werden je nach Gehalt 1—5 g Späne eingewogen und in Salzsäure, bei rostfreien Stählen in Salzsäure-Salpetersäure gelöst. Die Stahllösung wird nachher auf etwa 5 ccm eingeengt, 10—15 ccm konz. Perchlorsäure (70 %) zugegeben und auf der Heizplatte abgeraucht. Die Perchlorsäure wird soweit verjagt, daß der Rückstand bis fast zur Trockne eingedampft wird, um Fehler infolge der Löslichkeit der Kieselsäure in der heißen Perchlorsäure zu vermeiden. Bei dieser Arbeitsweise werden Chromsalze zugleich quantitativ zum Chromat oxydiert (cf. Kapitel III „Chrombestimmung"). Nach dem Erkalten wurde der Rückstand mit heißem Wasser aufgenommen und die Kieselsäure auf ein aschefreies Filter gebracht. Das Filter wurde in einem Platintiegel verascht und die Kieselsäure geglüht. Die so erhaltene rohe Kieselsäure wurde im gleichen Platintiegel sofort mit 250—500 mg reinster calcinierter Soda aufgeschlossen. Sobald die Schmelze zur Ruhe gekommen war, wurde sie durch Schwenken des noch glühenden Tiegels gleichmäßig an den Tiegelwandungen verteilt und der Tiegel mit kaltem Wasser abgeschreckt. Durch dieses Vorgehen wurde erreicht, daß sich die Schmelze sehr leicht und rasch in Wasser löst. Der Tiegel wurde nun in ein Becherglas gelegt und der Schmelzkuchen mit heißem Wasser gelöst. Nachher wurde die Lösung in einen Meßkolben filtriert und mit verdünnter Salzsäure 1 : 1 mit Hilfe von Universalindikatorpapier bis ungefähr auf p_H 6—6,5 neutralisiert. Alsdann setzte man 5 ccm 10 % Ammonmolybdatlösung zu und säuerte mit 1 ccm konzentrierter Salzsäure an. Die Salzsäure mußte in kleinen Portionen unter Umschütteln der Lösung zugegeben

werden, um ein Überschäumen des Kolbeninhaltes zu vermeiden. Die gelbe Färbung der Silikomolybdänsäure entwickelte sich sofort und wurde nach 10 Minuten Stehen mit dem Blaufilter Hg 436 und der Hagephotlampe gegen destilliertes Wasser gemessen. Der Siliciumgehalt wurde einer Eichkurve entnommen.

Analysenbeispiele eines Cr/Ni-Stahles

Einwage	500,8 mg	% Si gef. 0,635
Einwage	514,3 mg	% Si gef. 0,647

Die Versuchsbedingungen müssen sehr genau innegehalten werden. Insbesondere soll zum Ansäuern der Lösung immer die gleiche Säuremenge verwendet werden, da die Farbtiefe des Komplexes sehr von der Säurekonzentration abhängig ist.

VI.

Kohlenstoffbestimmung

A. Literaturbesprechung

Der Kohlenstoff beeinflußt die Eigenschaften des Stahles in hohem Maße, seine genaue Bestimmung ist daher von großer Wichtigkeit. Eine eingehende Besprechung der sehr umfangreichen Literatur ist unmöglich, es seien lediglich einige neuere Arbeiten erwähnt. Literaturangaben finden sich in den Werken von *O. Bauer* und *E. Deiß* [1] und *R. Weihrich* [2]. Auf zusammenfassende Referate der Literatur sei verwiesen [3].

Bei den meisten Methoden zur Bestimmung des Gesamtkohlenstoffes in Stahl wird dieser im Sauerstoffstrom verbrannt, wobei der Kohlenstoff zu Kohlendioxyd oxydiert wird. Für die Bestimmung der gebildeten Kohlensäure sind eine große Anzahl von Varianten vorgeschlagen worden. Prinzipiell handelt es sich um gravimetrische, gasanalytische oder maßanalytische Methoden.

Arbeitet man auf gravimetrischem Wege, so wird das Kohlendioxyd in Absorptionsgefäßen verschiedenster Bauart aufgefangen und der Kohlenstoffgehalt aus der Gewichtszunahme berechnet. Als Absorptionsmittel werden Kalilauge, Natronkalk, Kalk-Soda und andere mehr empfohlen. Das Verfahren kann als Makro- und Mikroanalyse ausgebaut werden [4, 5].

Die gasanalytische Bestimmung des Kohlenstoffes eignet sich vor allem als Schnellmethode. Auch hier sind sehr viele Änderungen apparativer Art empfohlen worden. *J. K. Stanley* [6] beschreibt eine Einrichtung zur Bestimmung kleinster Kohlenstoffgehalte in Metallen (C unter 0,01 %) und gibt eine Bestimmungsgenauigkeit von ± 0,0005 % an. Die Proben werden unter reduziertem Druck im Sauerstoff verbrannt, das gebildete Kohlendioxyd mit flüssigem Stickstoff ausgefroren und der Überschuß an Sauerstoff abgepumpt. Das Kohlendioxyd wird

---

[1] Probenentnahme und Analyse von Eisen und Stahl (1922).

[2] Die chemische Analyse in der Stahlindustrie (Stuttgart 1942).

[3] Z. anal. Ch. **85**, 79 usf. (1931).
Z. anal. Ch. **126**, 118 usf. (1943).

[4] Weihrich l. c.

[5] Angew. Ch. **53**, 537 (1940).

[6] Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **17**, 699 (1945).

alsdann verdampft, auf ein bekanntes Volumen expandiert und aus dem gemessenen Druck die Menge Kohlendioxyd berechnet. Als Verbrennungsofen dient ein Hochfrequenzofen. Dauer einer Bestimmung etwa 20 Minuten. Ein ganz analoges Verfahren wird von *P. L. Günther* [7] angegeben, im Makroverfahren soll eine 50mal so große Genauigkeit wie bei den sonst üblichen Analysenmethoden erreicht werden. Eine Mikroausführung soll den gebräuchlichen Makroverfahren an Genauigkeit nicht nachstehen.

Zur Bestimmung kleiner Kohlenstoffmengen ist schon sehr früh das sog. „Barytverfahren" vorgeschlagen worden. Die bei der Verbrennung entstandene Kohlensäure wird dabei in Barytwasser aufgefangen. Der Überschuß an Barytwasser wird nach *G. Thanheiser* und *P. Dickens* [8] nach dem Abfiltrieren des Bariumkarbonates maßanalytisch bestimmt. Nach *H. Kempf* und *K. Abresch* [9] wird das gebildete Bariumkarbonat unter Luftabschluß abfiltriert, in Salzsäure gelöst und als Bariumsulfat bestimmt. Bei Einwagen von 0,5—1 g soll eine Genauigkeit von ± 0,0025 % erreichbar sein. *F. Willems* [10] arbeitet genau gleich, empfiehlt jedoch, den Überschuß an Bariumhydroxyd zur Kontrolle zurückzutitrieren. *G. Ericson* [11] absorbiert das gebildete Kohlenoxyd in einem Überschuß an Barytwasser und berechnet anhand der mit einer einfachen Brückenschaltung gemessenen Leitfähigkeitsänderung mit einer Eichkurve den Kohlenstoffgehalt. Eine von *M. H. Kalina* und *T. L. Joseph* [12] vorgeschlagene maßanalytische Methode verwendet zur Absorption der Verbrennungsgase einen Mikroabsorber. Die Titration des Barytwasserüberschusses mit Salzsäure unter Verwendung einer Mikrobürette gestattet die Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes bei einer Einwage von 1 g und einem Gehalt von 0,03—0,1 % auf ± 0,002 % genau. Dauer einer Bestimmung 15—20 Minuten. *A. Lassieur* [13] empfiehlt zur Titration des Barytwasserüberschusses Kaliumhydrogenphthalat. Da bei geringen Kohlenstoffmengen die Löslichkeit des Bariumkarbonates berücksichtigt werden muß, wird zur Absorption gesättigtes Barytwasser verwendet und ein Blindwert bestimmt. Die Titration wird im Absorber selbst vorgenommen und gestattet die Erfassung von 5/100 mg Kohlenstoff. *G. Zaffuto* [14] bestimmt

[7] Chem. Technik **15**, 17 (1942).

[8] Mittg. des Kaiser-Wilhelm-Institutes für Eisenforschung **9**, 239 (1927).

[9] Arch. Eisenhüttenw. **13**, 135 (1939).

[10] Arch. Eisenhüttenw. **11**, 183 (1937/38).

[11] Bull. Iron Steel Ind. **110**, (1945), Brit. Abstr. **1945**, S. 230.

[12] Blast Furnace Steel Ind. **27**, 347 (1939), cf. C. **1939**, II, 913.

[13] C. r. **207**, 731 (1938).

[14] Atti X Cong. intern. Chim., 1938, III, 487, cf. C. **1941**, I, 1200.

den Kohlenstoff und Schwefel im Stahl in einer Einwage, indem er die Schwefeloxyde in Natriumchloridlösung und das Kohlendioxyd in Natronlauge absorbiert. Die Schwefeloxyde werden jodometrisch, die Kohlensäure durch Titration des Überschusses an Natronlauge mit Oxalsäure bestimmt. *J. B. Cotton*[15] fängt die Kohlensäure in einer Mischung von Bariumchlorid und Natronlauge auf. Die Absorptionslösung wird in evakuierten Flaschen vorgelegt und so zugleich der zur Verbrennung nötige Sauerstoff durch die Apparatur gesaugt. Die Verbrennungsgase werden nachher durch Schütteln mit der Absorptionsflüssigkeit in Berührung gebracht und der Überschuß an Alkali mit Säure auf Phenolphthalein zurücktitriert.

Der nasse Aufschluß des Stahls mit Chromschwefelsäure zur Oxydation des Kohlenstoffes wird heute kaum mehr angewendet.

Zur raschen und angenäherten Bestimmung des Kohlenstoffes kann das kolorimetrische Verfahren von *Eggertz*[16] verwendet werden. Der in nicht abgeschrecktem Stahl als Karbidkohlenstoff vorhandene Kohlenstoff löst sich in verdünnter Salpetersäure 1 : 1 mit brauner Farbe, deren Intensität mit der einer gleich behandelten Probe von Normalstahl verglichen wird. Für die Kontrolle und Leitung des Schmelzvorganges im Stahlwerk werden vielfach auch magnetische Verfahren zur Kohlenstoffbestimmung angewendet. Diese benutzen die starke Abhängigkeit der magnetischen Eigenschaften (Remanenz, Koerzitivkraft) vom Kohlenstoffgehalt zur Messung. *B. A. Rogers*[17] mißt die Koerzitivkraft einer rasch abgekühlten Probe Stahl und gibt für Betriebsmessungen eine Fehlergrenze von 0,01—0,02 % Kohlenstoff an.

Kleinste Kohlenstoffmengen dürften mit Hilfe von radioaktivem Kohlenstoff bestimmt werden können[17a].

Für schwer verbrennbare Stähle werden als Sauerstoffüberträger und zur Bildung leichtflüssiger Schlacken Bleisuperoxyd, Kupferoxyd und andere, auch reines Eisen, als Zuschlagstoffe empfohlen[18].

B. Experimenteller Teil

Da sich im hiesigen Laboratorium bei gasanalytischen Untersuchungen Apparaturen mit geschlossenem Kreislauf[19] des Gases sehr be-

[15] Analyst **70**, 466 (1945).

[16] Z. anal.Ch. **2**, 433 (1863).

[17] Trans. Amer. Soc. Metals **27**, 175 (1939), cf. C. **1939**, II, 1726.

[17a] Privatmitteilung von *Prof. H. C. Urey* (Universität Chicago) anläßlich einer Diskussion im Institut von Prof. W. D. Treadwell.

[18] Stahl und Eisen **46**, 461 (1926).

[19] Helv. **27**, 869 und 886 (1944).

währt haben, untersuchte ich die Anwendbarkeit eines Zirkulationssystems bei der Kohlenstoffbestimmung in Stahl. Die Zirkulation erlaubt, auf einfachem Wege auch Spuren eines Gases zu absorbieren, wodurch sich in vielen Fällen eine Vereinfachung der Apparatur ergibt. Als erste Ausführungsform entstand eine Verbrennungsanlage, bei der das entstandene Kohlendioxyd in Barytwasser aufgefangen und dessen Überschuß mit Säure bei visueller Bestimmung des Endpunktes zurücktitriert wurde. Die dabei gewonnenen Erfahrungen wurden bei einer zweiten Apparatur verwertet. Bei diesem Verfahren wurde die gebildete Kohlensäure in verdünnter Natronlauge absorbiert und deren Überschuß mit Säure und photoelektrischer Bestimmung des Endpunktes zurücktitriert.

1. Kohlenstoffbestimmung im zirkulierenden Gasstrom nach dem Barytverfahren

Die Apparatur sollte gestatten, die bei der Verbrennung gebildete Kohlensäure in einem Überschuß an Barytwasser aufzufangen und diesen unter Luftabschluß im Titrationsgefäß mit Säure zurückzutitrieren. Der Apparat sollte zur Ausführung sehr genauer Einzelbestimmungen dienen. Von einem Abfiltrieren des Bariumkarbonatniederschlages wurde Umgang genommen, da infolge der guten Durchmischung der Lösung und der niedrigen Konzentration der verwendeten Säure kaum ein Angriff des Bariumkarbonates zu befürchten war. Da in einem geschlossenen Kreislauf gearbeitet wurde, konnte eine Spur freier Kohlensäure keinen Fehler verursachen, da sie bei der Zirkulation wieder in der Lösung absorbiert wurde.

1. Apparatur:

Die entwickelte Apparatur zerfällt in folgende Hauptbestandteile:

1. Verbrennungsofen mit Verbrennungsrohr aus Quarz (A).
2. U-Rohr mit CrO_3 zur Absorption der gebildeten Schwefeloxyde (B).
3. Absorptions- und Titrationsgefäß (C) mit den Büretten für Barytwasser und Salzsäure. Die Büretten sind mit Vorratsflaschen von 1 Liter Inhalt verbunden.
4. Sauerstoffspeiseventil zur selbständigen Zufuhr von Sauerstoff während der Verbrennung (D).
5. Zirkulationspumpe mit schwingender Quecksilbersäule (E).
6. Regulier- und Reinigungsanlage für den Sauerstoff, bestehend aus einem Druckregler (F), je einer Waschflasche mit Chromschwefelsäure (G) und 50 % Kalilauge (H) und einem U-Rohr mit Natronkalk (J).

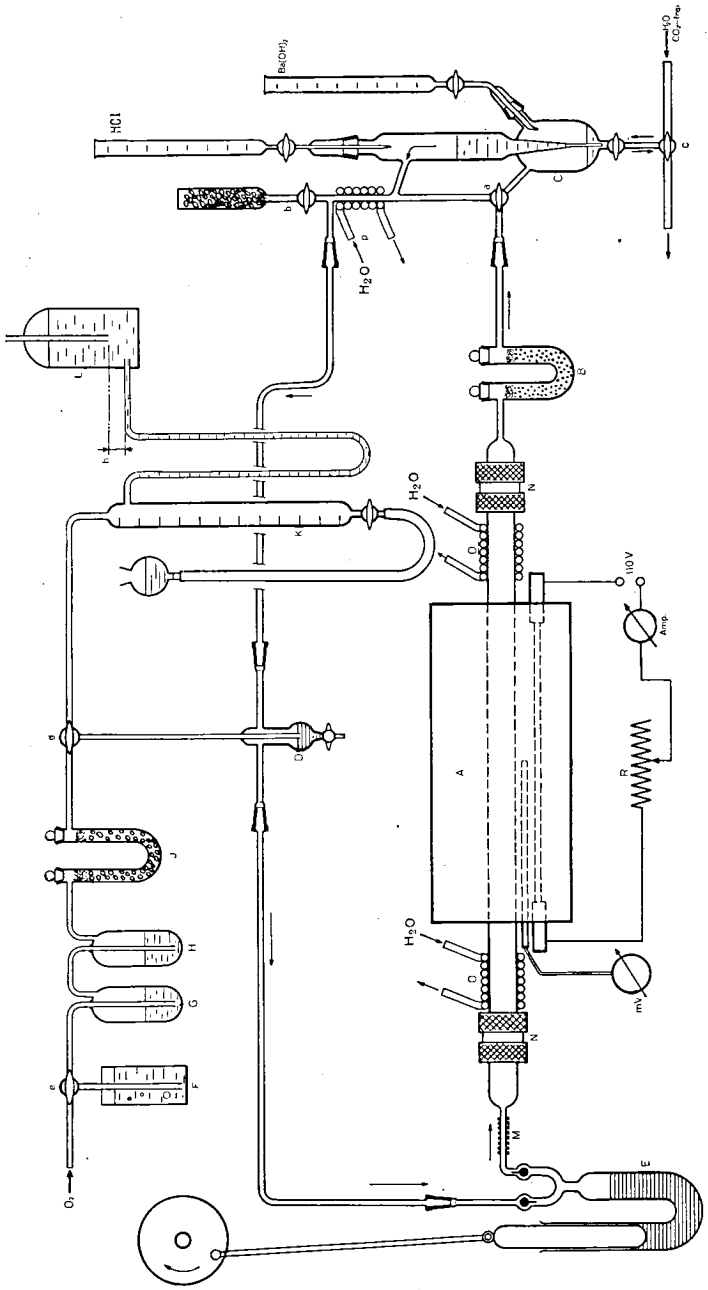


Fig. 5

7. Sauerstoffmeßapparatur bestehend aus der Meßbürette (K) von 100 ccm Inhalt mit Niveaugefäß und einer Mariotte'schen Flasche (L) zur Erzeugung eines kleinen konstanten Überdruckes Δ h in der Meßbürette. Sperrflüssigkeit: 10 % Kalilauge.

Die Einzelheiten, ihre Konstruktion und Anordnung sind in Fig. 5 ersichtlich.

Der Verbrennungsofen war ein dem in der Stahlanalyse sonst üblichen Marsofen nachgebautes Modell. Als Heizkörper dienten zwei in Serie geschaltete 440 mm lange Silitstäbe (Heizzone 250 mm) mit metallisierten Enden, mit denen bei einer Klemmenspannung von 110 V und 9 A eine Temperatur von 1100° erreicht wurde. Für höhere Temperaturen mußte die Spannung durch Umschalten auf 220 V erhöht werden. Zur Verbindung des Verbrennungsrohres aus Quarz mit der übrigen Apparatur wurden mit Gummi gedichtete Stopfbüchsen (N) verwendet, wie sie sich im hiesigen Laboratorium für gasdichte Verbindungen sehr bewährt haben [20]. Auf der Beschickungsseite des Ofens wurde der Anschluß an das Zirkulationssystem mit einem mit Piceïn in eine Glasfassung eingekitteten Boa-Ganzmetallschlauch [21] (M) beweglich gestaltet. Die Glasfassung des Metallschlauches wurde ihrerseits mit der bereits erwähnten Metallmuffe mit dem Verbrennungsrohr verbunden. Gummischlauchverbindungen wurden bei der ganzen Apparatur vermieden. Das Verbrennungsrohr wurde direkt vor den Verbindungsmuffen zur Kühlung mit Wasser mit dünnen Bleirohren umwickelt (0).

Auf das nach dem Verbrennungsrohr sonst üblicherweise zur Oxydation von Kohlenoxyd angeschlossene Kupferoxydrohr konnte verzichtet werden, da bei Anwendung des Zirkulationssystems bei dem großen Sauerstoffüberschuß und ständiger Absorption des Kohlendioxydes das Gleichgewicht: $CO + \frac{1}{2} O_2 \rightleftarrows CO_2$ ständig nach der rechten Seite verschoben wurde.

Die Konstruktion des Absorptions- und Titriergefäßes geht aus der Zeichnung hervor. Um ein Beschlagen der Apparatur durch die vom Gas im Absorber aufgenommene Feuchtigkeit zu vermeiden, wurde dieses beim Austritt aus dem Absorber gekühlt (p). Bei der Titration konnte mit dem seitlich am Absorber angebrachten Dreiweghahn (a) der untere Teil des Absorbers mit dem oberen Teil verbunden werden, um der im oberen Teil befindlichen Lösung das Zurückfließen in den untern Raum des Absorptionsgefäßes zu ermöglichen. Mit dem Hahn (b) konnte ein allfälliger Überdruck in der Apparatur über ein Natronkalkrohr abgelassen werden. Um nach jeder Säurezugabe die Lösung gut durchzumischen, wurde das Gas kurzzeitig zirkuliert. Das Absorptionsgefäß war über den Hahn (c) mit einem höherliegenden Vorratsgefäß mit kohlensäurefreiem Wasser verbunden, so daß der Absorber jederzeit ohne Luftzutritt gespült werden konnte. Der Absorber hatte ein nutzbares Volumen von 25 ccm.

Mit dem automatisch arbeitenden Ventil (D) wurde die Sauerstoffzufuhr während der Verbrennung des Stahls geregelt. Das Quecksilberniveau in der untern Kugel des Ventils wurde so eingestellt, daß die mit der Sauerstoffreinigungsanlage verbundene Kapillare eben darin eintauchte. Wenn der Druck im Zirkulationssystem infolge der geringen Erwärmung des Gases beim Durchgang durch den Ofen anstieg, so wurde das Quecksilber in der Kapillare in die Höhe gedrückt und verhinderte so ein Entweichen von Gas aus dem Kreislauf. Wenn hingegen der Druck bei der Verbrennung infolge Verbrauch von Sauerstoff abnahm, wurde infolge des leichten, von dem in der Reinigungsanlage eingebauten Druckregler (F) begrenzten Überdruckes sofort der nötige Sauerstoff nachgeliefert.

[20] Frey, Diss. E.T.H. Zürich (1943).

[21] Metallschlauchfabrik Luzern.

Für besondere Versuche konnte mit dem Dreiweghahn (d) die Sauerstoffmeßapparatur an das System angeschlossen werden.

Die ganze Apparatur war so weit wie möglich zusammengeschmolzen. Einige wenige mit Piceïn gedichtete Schliffe verbanden die Einzelteile miteinander.

2. *Reagenzien:*

1. **Barytwasser.** Es wurde eine 0,01-n. Lösung verwendet. Die nötige Menge kristallisiertes Bariumhydroxyd wurde in destilliertem, im Stickstoffstrom ausgekochtem Wasser gelöst. Da die Apparatur nachher nicht mehr geöffnet wurde, mußte dem Barytwasser der Indikator direkt zugesetzt werden. Verwendet wurde Phenolphthalein in einer Konzentration von 20 mg/l. Um ein Verblassen des Indikators im Licht zu vermeiden, wurde die Vorratsflasche mit schwarzem Papier umhüllt. Nach dem Lösen wurde das frischbereitete Barytwasser über Nacht stehen gelassen und nachher durch ein Filterstäbchen in die mit Stickstoff gefüllte Stammflasche gesaugt. 1 ccm 0,01-n. $Ba(OH)_2 \longrightarrow$ 0,06 mg C.

2. **Oxalsäure.** Eine 0,01-n. Lösung wurde durch Auflösen der nötigen Menge reinster krist. Oxalsäure „zur Analyse" hergestellt.

3. **Salzsäure.** 0,01-n. Salzsäure wurde durch Verdünnen von käuflicher 0,1-n. Salzsäure „Siegfried" mit dest. Wasser hergestellt. Der Titer wurde mit reinster Soda „nach Soerensen" kontrolliert.

4. **Bleisuperoxyd.** Reinstes ausgeglühtes und im Achatmörser staubfein zerriebenes Bleisuperoxyd wurde bei schwerverbrennbaren Stählen als Zuschlag verwendet.

3. *Arbeitsmethode:*

Das Arbeiten mit der Apparatur läßt sich am einfachsten anhand der Beschreibung eines Versuches erläutern.

Die zu analysierende Stahlprobe wurde mit Benzol, Benzol-Alkohol und schließlich mit Äther sorgfältig entfettet. Der Äther wurde durch leichtes Erwärmen der Späne vertrieben, alsdann wurden die Späne im Exsikkator erkalten gelassen. Die Späne wurden direkt in das zur Verbrennung verwendete Schiffchen aus unglasiertem Ton auf $^1/_{10}$ mg genau eingewogen. Um ein Festkleben des Schiffchens am Quarzrohr zu verhindern, wurde dasselbe an zwei Stellen mit einem dünnen Platindraht umwickelt. Das Verbrennungsrohr wurde auf der dem Absorber abgewandten Seite durch Aufschrauben der einen Hälfte der Verbindungsmuffe geöffnet, was sich infolge des flexiblen Boa-Rohres leicht bewerkstelligen ließ. Das Schiffchen wurde mit einem Stahlstab in die Mitte des Verbrennungsofens geschoben, das Verbrennungsrohr wieder geschlossen und der Ofen mit vollem Vorschaltwiderstand eingeschaltet. Nun wurde die Apparatur mit Sauerstoff ausgespült, indem der Druckregler mit dem Dreiweghahn (e) ausgeschaltet wurde. Der Sauerstoff strömte durch das ganze System und durch den Hahn (b) ins Freie. In die Absorptionsanlage wurde eine kleine Menge Barytwasser vorgelegt und das Gas zur Absorption der in der Apparatur befindlichen Spuren von Kohlendioxyd etwa 5 Minuten umgewälzt. Dieses Baryt-

wasser wurde bei (c) abgelassen, die Apparatur mit Wasser gespült, 5—10 ccm Barytwasser vorgelegt und zur Bestimmung des Titers mit der genau eingestellten Säure titriert. Diese Titerbestimmung wurde vor jedem Versuch ausgeführt. Die austitrierte Lösung wurde abgelassen, die Apparatur gut ausgespült und eine neue abgemessene Menge Barytwasser (in der Regel 10—15 ccm) für den Versuch vorgelegt. Nun wurde die Temperatur des Ofens rasch gesteigert und die Zirkulation bei 500° in Gang gesetzt. Die Endtemperatur von 1100° wurde 10—15 Minuten gehalten und der Ofen alsdann ausgeschaltet. Nun wurde der Überschuß an Barytwasser zurücktitriert und aus dem Verbrauch der Kohlenstoffgehalt errechnet. Die Zirkulationszeit wurde bei allen Versuchen konstant gehalten. Für diese Zirkulationszeit wurde in einem Blindversuch ein allfälliger Korrekturfaktor für alle Bestimmungen festgelegt. Nach dem Versuch wurde die Apparatur mit Wasser gespült und für einen neuen Versuch vorbereitet. Die folgende Probe wurde jeweils in der Verbrennungsperiode des vorhergehenden Versuches eingewogen. Die verbrannte Probe wurde sofort nach dem Versuch entfernt und sobald die Ofentemperatur auf etwa 400—550° gesunken war, das neue Schiffchen eingesetzt. Im Serienbetrieb wurden für eine Probe etwa $^5/_4$ Std. benötigt. Die Leistungsfähigkeit der Apparatur könnte durch Verwendung von zwei abwechslungsweise betriebenen Öfen auf das Doppelte gesteigert werden, da die meisten Zeitverluste von der Abkühlungszeit des Ofens herrühren. Die Verwendung einer Hochfrequenzheizung wäre besonders elegant.

4. Versuche:

a) Überlegungen zur Endpunktbestimmung: Das als Indikator verwendete Phenolphthalein hat ein Umschlagsintervall von p_H 8—10 (farblos-rot).

Bei der Rücktitration des Barytwasserüberschusses sollte das als Bodenkörper vorliegende Bariumkarbonat nicht angegriffen werden, d. h. es sollte praktisch kein Hydrogenkarbonat gebildet werden. Der für den Endpunkt der Titration günstige p_H-Wert kann unter der Annahme, daß Bariumkarbonat als Bodenkörper vorhanden ist, aus dem Löslichkeitsprodukt des Bariumkarbonates und der zweiten Konstanten der Kohlensäure berechnet werden.

Wir haben:

Löslichkeitsprodukt des Bariumkarbonates: $L_p = 5 \cdot 10^{-9}$;

Zweite Konstante der Kohlensäure:

$$k_2 = \frac{[H^{\cdot}] \cdot [CO_3'']}{[HCO_3']} = 5{,}6 \cdot 10^{-11} \qquad (1)$$

Konzentration des Barytwassers, also Konzentration an Bariumionen 0,01-n. $= 5 \cdot 10^{-3}$ m.

Da uns die im Endpunkt zu erwartende Konzentration an Hydrogenkarbonat interessiert, formen wir den Ausdruck für k_2 entsprechend um:

$$[HCO_3'] = \frac{[H^{\cdot}] \cdot [CO_3'']}{[k_2]} \qquad (2)$$

Die Konzentration $[H^{\cdot}]$ wird durch das gewählte p_H im Endpunkt bestimmt, die $[CO_3'']$-Konzentration kann anhand der bekannten $[Ba^{\cdot\cdot}]$-Konzentration aus dem Löslichkeitsprodukte des Bariumkarbonates berechnet werden:

$$[CO_3''] = \frac{L_p}{[Ba^{\cdot\cdot}]} = \frac{5 \cdot 10^{-9}}{5 \cdot 10^{-3}} = 10^{-6}$$

p_H im Endpunkt sei 8,3 (Phenolphthalein rosa).
Setzen wir diese Werte in Gleichung (2) ein, so erhalten wir:

$$[HCO_3'] = \frac{10^{-8,3} \cdot 10^{-6}}{10^{-10,25}} = 10^{-4,05} = 8{,}9 \cdot 10^{-5} \qquad (3)$$

Wird also der Endpunkt der Titration bei p_H 8,3 gewählt, so wird doch schon merklich Hydrogenkarbonat gebildet. Das p_H im Endpunkt wurde auf Grund dieser Rechnung bei allen Titrationen auf p_H 8,9 festgelegt. Zu diesem Zwecke wurde neben dem oberen dünneren Teil des Absorbers ein genau gleich dickes Glasrohr mit Pufferlösung vom p_H 8,9 und gleicher Indikatorkonzentration wie das Barytwasser zum visuellen Vergleich des Farbtons aufgehängt. Bei einem p_H im Endpunkt der Titration von 8,9 ist die $[HCO_3']$-Konzentration bei Benützung von Gleichung (3):

$$[HCO_3'] = \frac{10^{-8,9} \cdot 10^{-6}}{10^{-10,25}} = 10^{-4,65} = 2{,}2 \cdot 10^{-5}$$

also rund 4mal kleiner als bei der ersten Annahme mit p_H 8,3.

Um einen Angriff des Bariumkarbonates durch den bei der Titration kurzzeitig auftretenden Säureüberschuß zu verhindern, wurde zur Rücktitration versuchsweise Oxalsäure verwendet. Die Endpunktbe-

stimmung wurde dabei infolge der Hydrolyse des Ba-Oxalates sehr unscharf. Es wurde demzufolge bei der Titration weiterhin 0,01-n. HCl verwendet.

b) Versuche mit Stählen: Es wurden nun Versuche mit verschiedenen Stahlproben ausgeführt, um das Arbeiten der Apparatur eingehend zu prüfen. Der Gang eines Versuches wurde schon bei der Beschreibung der Apparatur erläutert. In Tabelle 17 sind eine Anzahl von ausgeführten Bestimmungen zusammengestellt, welche die mit dieser Verbrennungsanlage erreichte Genauigkeit zeigen.

Tabelle 17.

BBC-Stahl Werkanalyse 0,15 % C

Einwage mg	% C gef.	
194,9	0,150	
201,2	0,156	Mittelwert: 0,153 %
198,2	0,154	

BBC-Stahl Werkanalyse 0,29 % C

Einwage mg	% C gef.	
196,2	0,296	
198,9	0,300	Mittelwert: 0,299 %
224,4	0,303	

Ferrum reductum „Merck"

Einwage g	% C gef.	
1,7570	0,0533	
1,5330	0,0517	Mittelwert: 0,0527 %
0,3048	0,0532	

Reineisenstab (Sammlung E.T.H.)

Einwage g	% C gef.	
1,0496	0,0250	
1,7463	0,0262	Mittelwert: 0,0256 %

Die Resultate zeigen, daß der Kohlenstoff in Stahl mit Verbrennung im zirkulierenden Gasstrom und Bestimmung des Kohlendioxyds nach der Barytmethode mit einer durchschnittlichen Genauigkeit von ± 2—3 %, bezogen auf den Kohlenstoffgehalt, möglich ist. Die Einwagen betragen in der Regel ungefähr 200—500 mg bei Kohlenstoffgehalten von ca. 0,03—0,3 %.

Es erscheint geboten, an dieser Stelle darauf hinzuweisen, daß die in der Literatur angegebenen Genauigkeitsgrade für Kohlenstoffbestimmung sich meistens auf die gesamte Einwage beziehen, was von der wirklichen Genauigkeit der Bestimmung in vielen Fällen ein falsches Bild ergibt.

c) Studium des Verbrennungsvorganges: Mit den nachfolgenden Versuchen hoffte ich einen Einblick in den Verlauf des Verbrennungsvorganges zu erhalten. Zu diesem Zwecke wurde der Sauerstoffverbrauch während der Verbrennung messend verfolgt. Es wurden verschiedene Eisen- und Stahlsorten untersucht. Zugleich wurde auch untersucht, ob die Verbrennung auch bei Temperaturen unter 1000° durchgeführt werden konnte, wenn dafür die Zirkulationsdauer, also die Zeit der Verbrennung, entsprechend verlängert wurde.

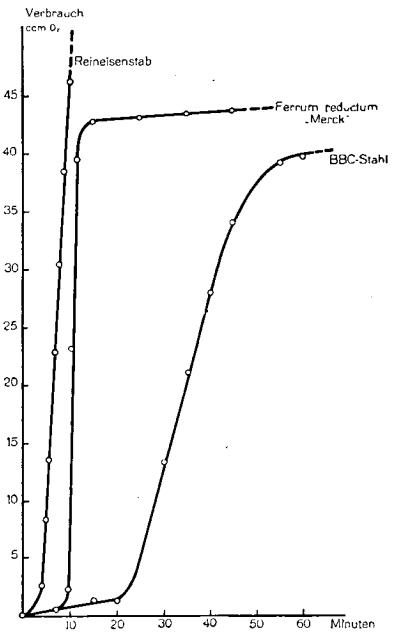


Fig. 6

Versuchsmethodik: Die Versuche wurden genau wie normale Bestimmungen durchgeführt. Die Temperatur wurde möglichst rasch auf die gewünschte Verbrennungstemperatur gesteigert bis zu einer Versuchsdauer von total einer Stunde Zirkulationszeit. Der Sauerstoffver-

brauch wurde mit der auf Seite 70 erläuterten Meßeinrichtung in Funktion der Zeit aufgenommen. Fig. 6 zeigt einige Verbrennungskurven von Stahl- und Eisenmustern. Es zeigte sich, daß der Sauerstoffverbrauch vom Momente des Verbrennungsbeginnes an (Knick in der Kurve) eine lineare Funktion der Zeit ist. Der im Anfang (flaches Kurvenstück) verbrauchte Sauerstoff dient vermutlich zur Oberflächenoxydation der Proben.

Wird die verbrauchte Sauerstoffmenge in Funktion der Verbrennungstemperatur aufgetragen, so erhält man die in Fig. 7 dargestellten Kurven. Es zeigt sich sehr schön, daß der Sauerstoffverbrauch bei der Verbrennung ebenfalls eine lineare Funktion der Temperatur ist. Zugleich erkennt man deutlich den Einfluß der Teilchengröße auf den Beginn der Verbrennung (als Punkt A bezeichnet). Ferrum reductum als feinstes Material beginnt bereits bei einer Temperatur von 400° zu verbrennen. Die Reineisenprobe, welche in Form von Feilspänen vorlag, begann bei 650°, eine als feine Drehspäne erhaltene Stahlprobe bei 950° zu verbrennen.

Interessant ist, den Verlauf der Verbrennungskurven mit dem gefundenen Kohlenstoffgehalt zu vergleichen.

Tabelle 18.

Probe	% C gef.	früherer Wert (Tab. 17)
Stahl BBC	0,299	0,299
Fe reductum	0,0531	0,0527
Reineisen	0,0249	0,0256

Aus den Kurven in Fig. 7 für Stahl und Reineisenprobe ist ersichtlich, daß die Verbrennung noch nicht beendet war, während das sehr fein verteilte Ferrum reductum bereits völlig verbrannt war. Da dennoch ein mit früheren Versuchen übereinstimmender Kohlenstoffgehalt gefunden wurde, darf angenommen werden, daß die vollständige Verbrennung des Kohlenstoffs beendet ist, bevor das Fe vollständig zu Fe_2O_3 oxydiert ist.

Um zu prüfen, ob der Kohlenstoff auch bei Temperaturen unter 1000° völlig verbrannt werden kann, wurden Verbrennungsversuche bei Temperaturen von 800, 900 und 1000° ausgeführt. Die Versuchsdauer betrug 60 bzw. 90 Minuten. Die Versuchsresultate sind in Tabelle 19 zusammengestellt [22].

---

[22] Bei den Serienversuchen hat Herr *F. Pfister*, cand. chem., mitgeholfen.

Sauerstoffverbrauch in Funktion der Temperatur

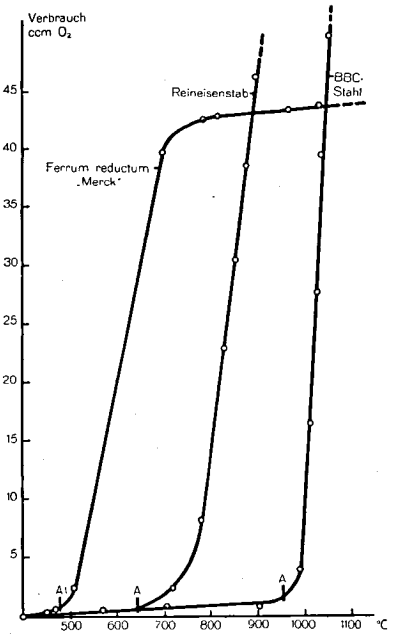


Fig. 7

Tabelle 19.

Stahlprobe BBC mit 0,299 % C

Max. Verbrennungs-temperatur	Versuchsdauer Min.	% C gef.
1000 °	60	0,308
	60	0,299
	90	0,298
900 °	60	0,289
	90	0,288
800 °	60	0,282
	90	0,282

Es zeigt sich also, daß bei der Verbrennung von unlegiertem Stahl eine Verbrennungstemperatur von ca. 1000 ° erreicht werden muß, um den Kohlenstoff vollständig zu verbrennen. Die gemessenen Werte für den Sauerstoff zeigten ebenfalls sehr deutlich die Unvollständigkeit der Verbrennung.

Der lineare Verlauf der Kurven Sauerstoffverbrauch-Zeit und Sauerstoffverbrauch-Temperatur während der Verbrennungsperiode läßt die Verbrennung als einen mit praktisch konstanter Geschwindigkeit verlaufenden Verglimmungsprozeß erscheinen.

2. Kohlenstoffbestimmung im zirkulierenden Gasstrom und photoelektrische Bestimmung des Titrationsendpunktes

Da bei der Barytmethode der visuelle Vergleich des Farbtones des Puffers mit dem der zu titrierenden Lösung schwierig war, wurde versucht, den Endpunkt der Titration photoelektrisch zu bestimmen, wobei auf Farbgleichheit mit einem Puffer von genau bekanntem p_H titriert wird.

Die Intensität des die Lösung durchlaufenden Lichtes kann mit Photozellen oder Sperrschichtzellen gemessen werden. Für reine Intensitätsmessung ist die gasgefüllte Photozelle empfindlicher als das Auge, nicht aber für Farbunterschiede. Selensperrschichtzellen haben ungefähr die gleiche spektrale Empfindlichkeit wie das menschliche Auge. *F. Müller* [23] hat gezeigt, daß bei lichtelektrischen azidimetrischen Titrationen Phenolphthalein besser geeignet ist als das ebenfalls empfohlene α-Naphthophthalein, da die Lage des Absorptionsmaximums der maximalen spektralen Empfindlichkeit der Selenzelle höher liegt. Da Phenolphthalein keinen Farbumschlag zeigt, kann ohne Filter gearbeitet werden.

1. Apparatur:

a) Absorptions- und Titrationsgefäß. Die Zirkulationsapparatur blieb unverändert. Für die lichtelektrische Titration wurde ein neuer Absorber eingebaut, dessen Konstruktion aus Fig. 8 zu ersehen ist.

Der wichtigste Teil des neuen Absorbers war der als Kolorimeterküvette ausgebaute Mittelteil aus Messing. Die Schichtdicke der Küvette betrug 30 mm. Die Titrationsküvette wurde aus dem Vollen gearbeitet [24]. Das prismatische Messingstück wurde in der Querrichtung mit einer durchgehenden Bohrung von 20 mm ⌀ versehen und alsdann die obere und die untere Fassung für die einzukittenden Glasteile auf der Drehbank bearbeitet. Die von oben nach unten verlaufenden Bohrungen wurden nachher von Hand ausgefeilt, um die schrägen, den Gasstrom nicht hemmenden Wände zu erhalten.

Um bei der Titration störende Lichtreflexe der Küvettenwandungen zu vermeiden und um das Messing gleichzeitig gegen chemische Angriffe zu schützen, wurde diese vergoldet und anschließend platiniert. Das auf dem Gold abgeschiedene Platin war matt und fast schwarz.

Vergoldung: Als Vergoldungsbad diente eine Lösung von 1 g Goldchlorid und 5 g Kaliumcyanid pro 1 Liter Wasser. Als Anode diente ein Feingolddraht. Stromstärke 0,1 A/dm² bei einer Temperatur von 20° C.

Platinierung: Zum Platinieren wurde folgende Lösung verwendet: 4 g Platinchlorid, 20 g Ammonphosphat, 100 g Natriumphosphat und 25 g Ammon-

[23] Z. El. Ch. **40**, 46 (1934).

[24] Herrn *A. Storrer*, Institutsmechaniker, möchte ich für seine wertvolle Mitarbeit bestens danken.

chlorid pro 1 Liter Wasser. Der Lösung wurden am Schluß einige Tropfen Ammoniaklösung zugefügt. Es wurde bei 80° mit einer Platinanode gearbeitet.

Die Fenster der Küvette wurden aus besonders ausgesuchten fehlerfreien Photoplatten hergestellt und mit einer hauchdünnen Schicht von verdünntem „Cementit"-Kitt auf die sorgfältig geschliffenen und polierten Küvettenwände aufgekittet. Diese Befestigungsart erwies sich als dicht und gegen die als Absorptionslösung verwendete 0,01-n. NaOH als völlig beständig. Zum zusätzlichen Schutz wurden die Ränder noch mit einer dünnen Schicht von Glaskitt (Kolophonium-Bienenwachs 1:1) bestrichen. Die Scheiben wurden mit einer dünnen Gummi-Zwischenlage mit den beiden Grundplatten der als Abschirmung dienenden Rohrstutzen angepreßt. Die andern Glasteile wurden mit Picein eingekittet.

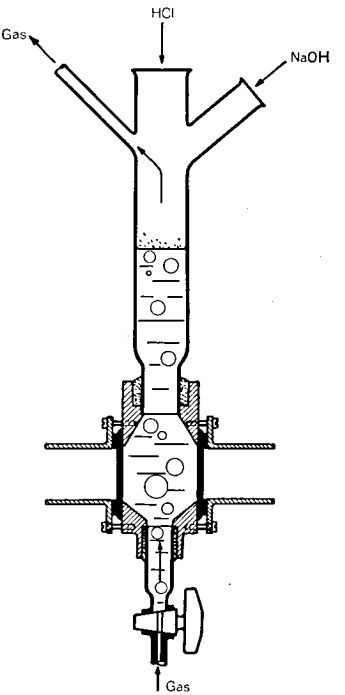


Fig. 8

Das Titrationsgefäß hatte einen nutzbaren Inhalt von max. 30 ccm. Zur Steigerung der Titrationsgenauigkeit wurden besonders fein geteilte Büretten verwendet. 1 ccm war in 50 Teilstriche geteilt (1 Teilstrich ca. 0,8 mm), 0,5 Teilstriche waren noch leicht ablesbar, d. h. die Maßlösungen konnten auf $^1/_{100}$ ccm genau gemessen werden.

2. Lichtelektrisches Kolorimeter:

Die Apparatur und die verwendete Schaltung sind in Fig. 9 schematisch dargestellt.

Das Licht einer „Nitra"-Niedervoltlampe (1) wurde von den beiden Kondensatorlinsen (2) parallel gerichtet, von den beiden Milchglasfiltern (3) diffus gestreut und durchlief dann einerseits die Meßküvette (4) und die Vergleichsküvette (5). Mit Hilfe der beiden fein regulierbaren Blenden (6) konnte die Lichtintensität zum Ausgleich allfälliger Unsymmetrien in den beiden Strahlengängen oder an den Selenzellen verändert werden. Zur Messung der Lichtintensität dienten zwei Selenphotozellen (7) von Dr. *B. Lange*. Die beiden Sperrschichtzellen waren über ein Nullinstrument (8) und einen Taster (9) gegeneinandergeschaltet. Das verwendete Nullinstrument hatte folgende Daten: Zeigergalvanometer mit Messerzeiger und Spiegelskala. Empfindlichkeit $2{,}26 \cdot 10^{-7}$ A/Skt., innerer Widerstand 68,8 Ohm.

Die verwendeten Selenzellen lieferten in der Apparatur eingebaut bei voller Blendenöffnung und stromloser Messung mit dem Röhrenvoltmeter eine Spannung von 220—240 mV.

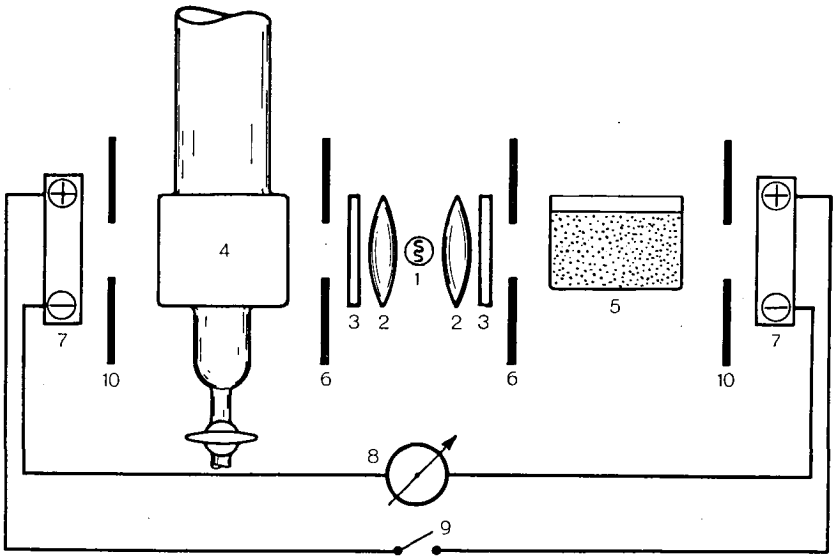


Fig. 9

Mit der gewählten Schaltung wurde eine sehr gute Empfindlichkeit der Meßeinrichtung erreicht, die sich vor allem durch ein sehr trägheitsloses Ansprechen des Nullinstrumentes auszeichnete.

Um eine möglichst konstante Lichtquelle zu haben, wurde diese jeweils 15 Minuten vor Beginn eines Versuches eingeschaltet und dauernd in Betrieb gehalten. Da Selensperrschichtzellen bei längerer Belichtung Er-

müdungseffekte zeigen, wurde die Lichtquelle bei Nichtgebrauch der Titrationsanlage, d. h. während der Verbrennungsperiode eines Versuches, mit den beiden Klappenblenden (10) abgeschirmt.

3. *Reagenzien:*

Kohlensäurefreie Natronlauge. Ein 2-Liter-Erlenmeyerkolben wurde mit einem dreifach durchbohrten Stopfen verschlossen. Die eine Bohrung enthielt ein bis auf den Boden reichendes Gasleitungsrohr, die andere ein 50 mm langes Rohrstück von 12 mm ⌀, das ebenfalls mit einem Stopfen verschlossen war, und die dritte Bohrung einen mit einem Natronkalkrohr versehenen Rückflußkühler. Vierfach destilliertes Wasser wurde unter Durchleiten von reinem Stickstoff eine Stunde lang ausgekocht und dann im Stickstoffstrom erkalten gelassen. Nachher wurde der Kolben in ein Gefäß mit Eis gestellt und die zur Herstellung von 0,01-n. Natronlauge berechnete Menge von frisch abgeschnittenem Natrium in kleinen Portionen bei kräftigem Durchleiten von Stickstoff durch das weite Rohr in den Kolben geworfen. In die Vorratsflasche der Apparatur wurde die nötige Menge Phenolphthalein (20 mg/l) vorgelegt, die Flasche mit Stickstoff gefüllt und alsdann die Lösung aus dem Erlenmeyerkolben in die Vorratsflasche gesaugt. Von den üblichen Bereitungsmethoden für Natronlauge aus Natrium durch Bedecken des Wassers mit einer Schicht Äther wurde abgegangen, weil sich gezeigt hatte, daß sich der Äther nur sehr schwer entfernen läßt. Die in der Lauge gelösten minimalen Mengen von Äther werden nachher bei der Verbrennung durch das zirkulierende Gas in den Verbrennungsofen geführt und geben so zu Fehlern Anlaß.

Pufferlösungen. Als Vergleichspuffer für die photoelektrische Titration wurden Borax-Monokaliumphosphatpuffer verwendet, deren p_H-Werte zwischen 8 und 9 liegen [25].

Borax ($Na_2B_4O_7 \cdot 10$ aq) wurde vor Gebrauch dreimal aus heißem Wasser umkristallisiert und über zerfließendem Natriumbromid getrocknet.

Monokaliumphosphat (KH_2PO_4) wurde durch dreimaliges Umkristallisieren aus Wasser gereinigt und bei 110° getrocknet.

Als Ausgangslösungen für die verschiedenen Puffergemische wurden 0,1 m Kaliumhydrogenphosphat und 0,05 m Boraxlösung verwendet. Durch Mischen der beiden Grundlösungen nach den Tabellen von *I. M. Kolthoff* [25] wurden die Pufferlösungen vom gewünschten p_H hergestellt. Zur Kontrolle wurden die p_H-Werte der Puffer noch mit solchen anderer Zusammensetzungen durch Messung mit einer geeichten Glaselektrode verglichen und ergaben innerhalb der Fehlergrenze übereinstimmende Werte [26].

Die mögliche Genauigkeit der p_H-Bestimmung mit der Titrationsapparatur wurde wie folgt bestimmt. Meßküvette und Vergleichsküvette wurden mit Pufferlösungen vom gleichen p_H-Wert (8,9) und gleicher Indikatorkonzentration gefüllt und das Nullinstrument (8) durch Verstellen der Meßblenden (6) auf Null einreguliert. Nun wurde die Vergleichsküvette mit einer zweiten Küvette mit einem Puffer vom p_H 8,8 ver-

[25] *Kolthoff,* Säure, Base, Indikatoren S. 240 (1932).

[26] Für die p_H-Messungen danke ich Herrn Dr. *H. Kubli.*

tauscht und der Ausschlag am Nullinstrument bestimmt. Ein p_H-Unterschied von 0,1 ergab einen Ausschlag von 3 Skalenteilen, während am Nullinstrument mindestens 0,5 Skalenteile sicher abgelesen werden konnten (Sk.-T. = 1 mm). Wir erhalten also eine Empfindlichkeit des Kolorimeters von:

$$0{,}1\ p_H/6 = 1{,}6 \cdot 10^{-2}\ p_H\text{-Einheiten.}$$

4. Wahl des Titrationsendpunktes:

Bei der Titration handelte es sich darum, den Überschuß an vorgelegter Natronlauge neben dem bei der Verbrennung gebildeten Karbonat zu bestimmen. Wie bei der Titration bei der Barytmethode durfte der Titrationsendpunkt nicht zu nahe beim Neutralpunkt gewählt werden, um die Bikarbonatkonzentration wegen dessen Hydrolyse möglichst klein zu halten. Der für die Titration geeignete Endpunkt kann aus dem Hydrolysengleichgewicht des Hydrogenkarbonates berechnet werden. Diese verläuft nach:

$$[HCO_3'] + HOH \longrightarrow [H_2CO_3] + [OH'] \qquad (1)$$

daraus folgt in bekannter Weise:

$$k_{Hydr.} = \frac{[OH'] \cdot [H_2CO_3]}{[HCO_3']} = \frac{k_w}{k_s} \text{ und} \qquad (2)$$

$$[OH'] \cdot [H_2CO_3] = \frac{k_w}{k_s} \cdot [HCO_3'] \qquad (3)$$

Da nach (1) $[OH']$ gleich $[H_2CO_3]$ ist, erhalten wir:

$$[OH'] = \sqrt{\frac{k_w}{k_s} \cdot [HCO_3']} \qquad (4)$$

$[HCO_3']$ können wir zu etwa 10^{-3} annehmen, setzen wir in Gleichung (4) ein, so erhalten wir:

$$[OH'] = \sqrt{\frac{10^{-14}}{3 \cdot 10^{-7}} \cdot 10^{-3}} = 10^{-5{,}2} \text{ und} \qquad (5)$$

$$[H^{\cdot}] = 10^{-8{,}8},\ p_H = 8{,}8 \qquad (6)$$

Um noch etwas weiter im alkalischen Gebiet zu arbeiten, wurde bei allen Titrationen auf einen Umschlagpunkt von $p_H = 8{,}9$ titriert.

5. Versuche:

Ausführung der Titration. Die Ausführung der Titration mit photoelektrischer Indikation des Endpunktes sei an einem Beispiel erläutert. Vor Beginn der Titration wird das optische System abgeglichen. Zu dem Zwecke füllt man die Titrations- und die Vergleichsküvette mit Wasser und bringt den Zeiger des Nullinstrumentes mit Hilfe der beiden Meßblenden auf Null. Dann wird in der Titrationsküvette die zu titrierende Lösung vorgelegt und die Vergleichsküvette mit einer Pufferlösung vom gewünschten p_H-Wert und gleicher Indikatorkonzentration eingesetzt. Alsdann wird die vorgelegte Lösung mit 0,01-n. Säure titriert, bis der Zeiger des Nullinstrumentes wieder auf Null steht, d. h. die Lösung in der Titrationsküvette zeigt nun den gleichen Farbton wie diejenige in der Vergleichsküvette, woraus auf die gleiche Wasserstoffionenkonzentration geschlossen werden darf.

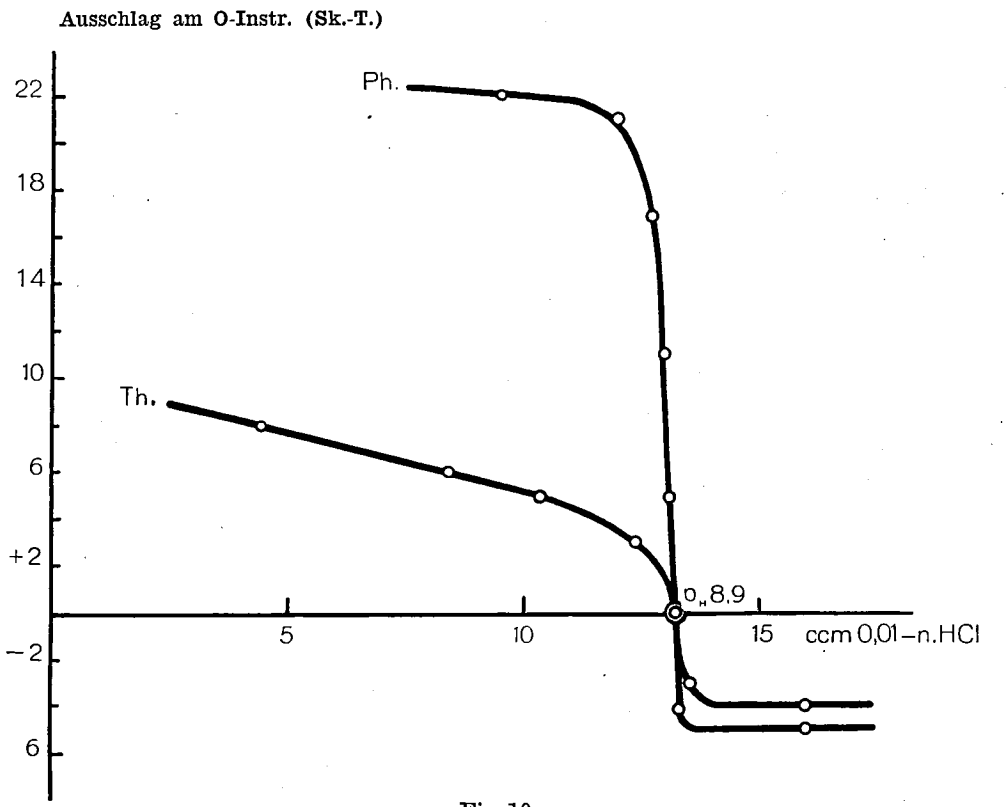


Fig. 10

Wahl des Indikators. Da sich Phenolphthalein bei der Barytmethode als Indikator gut bewährt hatte, wurde auch bei der photometrischen Titration Phenolphthalein als Indikator verwendet. Vergleichshalber wurde aber auch Thymolblau als Indikator angewendet. 10 ccm ca. 0,01-n. Natronlauge wurden mit Phenolphthalein und Thymolblau (Indikatorkonzentration 20 mg/l) als Indikator titriert, wobei in beiden Fällen der Indikator direkt in der Lauge aufgelöst wurde. Beim Phenolphthalein wurde ohne Filter gearbeitet, beim Thymolblau wurde mit Rotfiltern titriert. Die Titrationen wurden in der Titrieranlage der Kohlenstoffbestimmungsapparatur durchgeführt. Die erhaltenen Titrationskurven sind in Fig. 10 aufgezeichnet und zeigen, daß Phenolphthalein als Indikator viel besser geeignet ist als Thymolblau.

Kohlenstoffbestimmungen. Mit der neuen Apparatur wurden nun auch Kohlenstoffbestimmungen ausgeführt. Um einen Vergleich mit der Barymethode zu haben, wurden dieselben BBC-Stähle untersucht. Die erhaltenen Werte stimmen mit der Werkanalyse sehr gut überein. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 20 zusammengestellt. Die Kohlenstoffgehalte in einer Schweißnaht, die schon nach dem Barytverfahren bestimmt worden waren, konnten ebenfalls bestätigt werden.

Tabelle 20.

BBC-Stahl	Werkanalyse	0,290 % C
	Barytverfahren	0,299 % C
Einwage	% C gef.	Max. Verbrennungstemp.
204,4 mg	0,290	1000°
200,2	0,292	1020°
201,8	0,290	1100°
203,0	0,293	1150°
	Mittelwert 0,291	
BBC-Stahl	Werkanalyse	0,114 % C
	Barytverfahren	0,117 % C
Einwage	% C gef.	Max. Verbrennungstemp.
214,2	0,114	1100°
189,5	0,115	1100°

Wie die Resultate zeigen, konnte mit der neuen Apparatur bei photoelektrischer Bestimmung des Titrationsendpunktes der Kohlenstoff in Stahl auf ± 1 % des Kohlenstoffgehaltes bestimmt werden.

Es soll im nächsten Abschnitt die Anwendbarkeit der Apparatur auf andere Probleme gezeigt werden.

3. Anwendung der Methode in der Gasanalyse

Bestimmung des Kohlensäuregehaltes der Luft.

Die Apparatur wurde so abgeändert, daß mit Hilfe eines Systems von zwei Dreiweghahnen ein Gasrezipient in den Kreislauf geschaltet werden konnte. Als Rezipient diente ein Rundkolben von ca. 1 Liter Inhalt. Ein Gaseinleitungsrohr führte bis knapp auf den Boden des Kolbens, das andere Rohr mündete in den Kolbenhals. Beide Rohre waren eingeschmolzen, so daß keine Stopfen notwendig waren. An den beiden Gaszuleitungen wurden mit Drahtligaturen kurze Stücke von Vakuumschlauch befestigt, die mit Quetschhahnen geschlossen werden konnten. Das Volumen des Kolbens wurde durch Auswägen mit destilliertem Wasser zu 930,648 ccm bestimmt. Der Kolben wurde nun mit einer Hochvakuumpumpe ausgepumpt und im Freien die Luft in den Kolben strömen gelassen, mittels einer wassergefüllten Klärflasche wurden dann noch etwa 2 Liter Luft durch den Kolben gesaugt, dieser sofort wieder geschlossen und an die Zirkulationseinrichtung angeschlossen. Die Zirkulationsapparatur war vorher durch Zirkulation des darin befindlichen Gases durch Natronlauge kohlensäurefrei gemacht worden. Nun wurde der mit Luft gefüllte Kolben in den Kreislauf eingeschaltet und die darin befindliche Luft durch 15 ccm im Titrationsgefäß vorgelegte frische ca. 0,01-n. Natronlauge 20 Minuten zirkuliert, nachher wurde der Überschuß an Lauge wie bei der Kohlenstoffbestimmung in Stahl zurücktitriert. Auf 0° und 760 mm Hg umgerechnet wurde in der Luft (E.T.H. Zürich) folgende Kohlensäuremenge gefunden:

% CO_2 in der Luft	0,383 und 0,381 Vol.-%

4. Anwendung der Methode zur Kohlenstoffbestimmung in technischem Aluminium

Die Apparatur wurde auch zur Bestimmung des Gesamtkohlenstoffes in technischem Aluminium verwendet.

In einer zweiten Apparatur wurde durch Lösen des Aluminiums das vorhandene Aluminiumkarbid zersetzt. Das entstandene Methan wurde bei 800° an einem Platinkontakt verbrannt, in Natronlauge durch Zirkulation des Gases absorbiert und durch konduktometrische Titration bestimmt [27].

---

[27] Gemeinsam mit Herrn *H. R. Bolliger,* Dipl. sc. nat., welcher alle Bestimmungen des gebundenen Kohlenstoffes ausführte.

Vorerst wurden beide Apparaturen mit reinem Aluminiumkarbid Al_4C_3 geeicht. Zur Anwendung gelangte eine Mischung von reinem geglühtem Quarzsand mit 1 % technischem Aluminiumkarbid. Einwagen von 1 g wurden zur Bestimmung des Gesamtkohlenstoffes im Sauerstoffstrom verbrannt (Apparatur *Knoepfel),* solche von 100 mg zur Bestimmung des gebundenen Kohlenstoffes mit Lauge zersetzt (Apparatur *Bolliger).* Der freie Kohlenstoff wurde derart bestimmt, daß zuerst der gebundene Kohlenstoff durch Behandlung mit 3-n. Natronlauge zersetzt wurde, der zurückbleibende freie Kohlenstoff konnte dann durch Verbrennung im Sauerstoffstrom bestimmt werden. Die Zusammenstellung der Resultate zeigt die erreichte hohe Genauigkeit der beiden voneinander unabhängigen Methoden.

C total gef.	87 γ	
C frei gef.	35 γ	
C geb. gef.	53 γ	
C frei + C geb.	88 γ	Differenz 1 γ = 1,1 %

Zur Kohlenstoffbestimmung in technischem Aluminium wurde wie folgt vorgegangen:

Freier Kohlenstoff. 1 g technisches Aluminium wurde in reiner 3-n. Natronlauge gelöst, der Rückstand in reduzierender Atmosphäre auf ein in einem Quarzröhrchen befindliches Asbestfilter gesaugt und mit heißem Wasser gründlich gewaschen. Das Röhrchen wurde im Vakuum getrocknet und nachher das Röhrchen mit dem Rückstand in den Verbrennungsofen gebracht und der Rückstand bei 1100° im Sauerstoff verbrannt.

C frei im Rückstand des technischen Aluminiums gef. 0,0275 %.

VII.

Untersuchung der Schweißproben

1. Schweißproben und Entnahme der Analysenmuster

Um möglichst große Diffusionseffekte zu erhalten, wurden die Schweißproben so ausgeführt, daß Platten aus gewöhnlichem unlegiertem Stahl mit V2A-E Elektroden elektrisch verschweißt wurden. Um genügend Probematerial zu erhalten, wurden die Schweißverbindungen als Tulpennähte ausgeführt. Es wurden stets längere Blechstreifen verschweißt, die dann in Stücke passender Länge zersägt wurden. Um

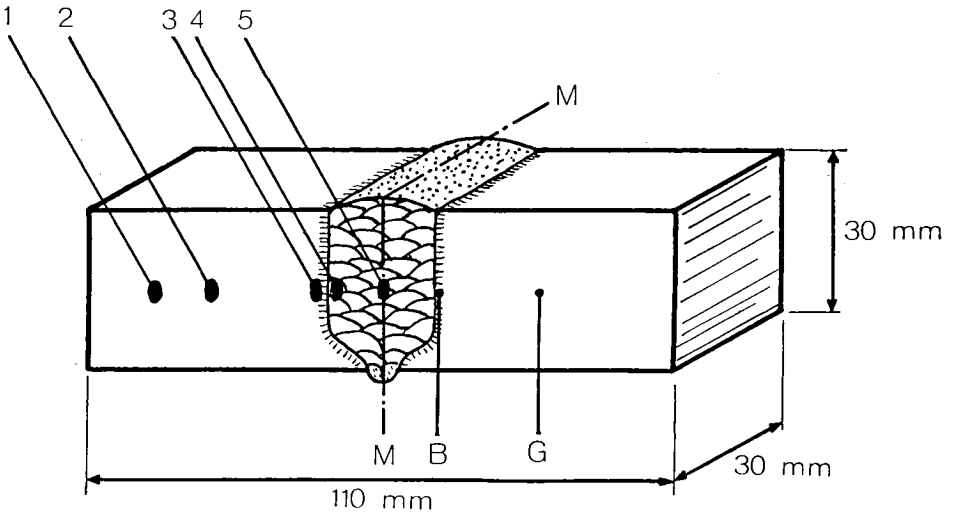


Fig. 11

das Bild der Verteilung der Legierungselemente in der ursprünglichen Naht zu erhalten, wurde jede thermische Nachbehandlung der Nähte unterlassen. Infolge der beim Abkühlen auftretenden Spannungen waren die Proben leicht V-förmig verzogen. Form und Abmessungen der Probe sind aus Fig. 11 zu ersehen. Die Proben wurden nachher in der Mitte (Ebene M) entzweigesägt und der untere Teil der Probe zur Entfernung der Nahtwurzel soweit abgehobelt, daß nur noch die

annähernd parallelen Nahtflanken übrigblieben. Nun wurden die Proben auf der Drehbank von der Nahtmitte her in Schichten von 0,1 bis 0,5 mm Dicke zerlegt, welche nachher zur Analyse verwendet wurden. Die Übergangszone Schweißmaterial-Grundmaterial (in der Fig. mit B bezeichnet) wurde nicht untersucht, da in diesem Gebiet infolge der Einschmelzung von Naht- bzw. Grundmaterial ganz falsche Analysenresultate erhalten worden wären. Beim Abdrehen ließ sich eine Einsprengung von Naht- oder Grundmaterial infolge ihrer verschiedenen Struktur auf der abgedrehten Fläche leicht erkennen.

2. Untersuchung der Schweißproben auf Nickel, Chrom, Silicium und Kohlenstoff

Die aus den Probenähten gewonnenen Muster von legiertem Nahtmaterial und unlegiertem Grundmaterial wurden nun mit den entwickelten und in den vorhergehenden Kapiteln eingehend beschriebenen Analysenmethoden auf Nickel, Chrom, Kohlenstoff und Silicium untersucht. Infolge seines großen Einflusses auf die Ausbildung des Stahlgefüges und damit auf die Festigkeitseigenschaften einer Schweißverbindung dürfte dem Kohlenstoffgehalt die größte Bedeutung zukommen. Die erhaltenen Verteilungskurven der 4 Elemente Ni, Cr, Si und C in der Querrichtung einer Schweißnaht sind aus den Fig. 12 bis 15 ersichtlich. In allen 4 Figuren wurde der gleiche Längenmaßstab gewählt, d. h. der Abstand von der Mitte der Naht aus gemessen ist als Abszisse gewählt. 1 mm der Zeichnung entspricht 0,2 mm der Schweißnaht. Das schraffierte Mittelstück (B) ist die Übergangszone Nahtmaterial-Grundmaterial, welche infolge der unregelmäßigen Grenzschicht nicht zur Untersuchung herangezogen werden konnte. Die Mitte der Schweißnaht ist mit „M“, der Grundstahl mit „G“ bezeichnet.

3. Diskussion der Ergebnisse

Vergleicht man die 4 Verteilungskurven, so sieht man, daß sich das Gebiet der Diffusion der Legierungselemente trotz der hohen Temperatur im Lichtbogen nur über einen recht schmalen Bereich von ungefähr 4—8 mm erstreckt. Zu beachten ist ferner, daß sich die Gehaltsunterschiede auch bei den sehr hohen Differenzen der Gehalte zwischen Grund- und Schweißmaterial, wie dies beim Nickel und beim Chrom der Fall ist, nur in sehr engen Grenzen bewegen. Die am stärksten ausgeprägten Unterschiede zeigten sich in der Verteilung des Kohlen-

stoffes, welcher in der Schweißnaht selbst zu sehr niederen Gehalten abfällt. Am wenigsten deutlich ist der Konzentrationsgang beim Silicium zu erkennen. Hier dürften bei den ziemlich wechselnden Gehalten in der Schweißnaht kleinste Schlackeneinschlüsse als Fehlerquelle in Betracht gezogen werden. Beim Abdrehen der Proben wurden in der Tat verschiedentlich kleinste, mit Schlacke gefüllte Poren festgestellt, welche jedoch die Festigkeit der Probe nicht zu beeinflussen vermögen.

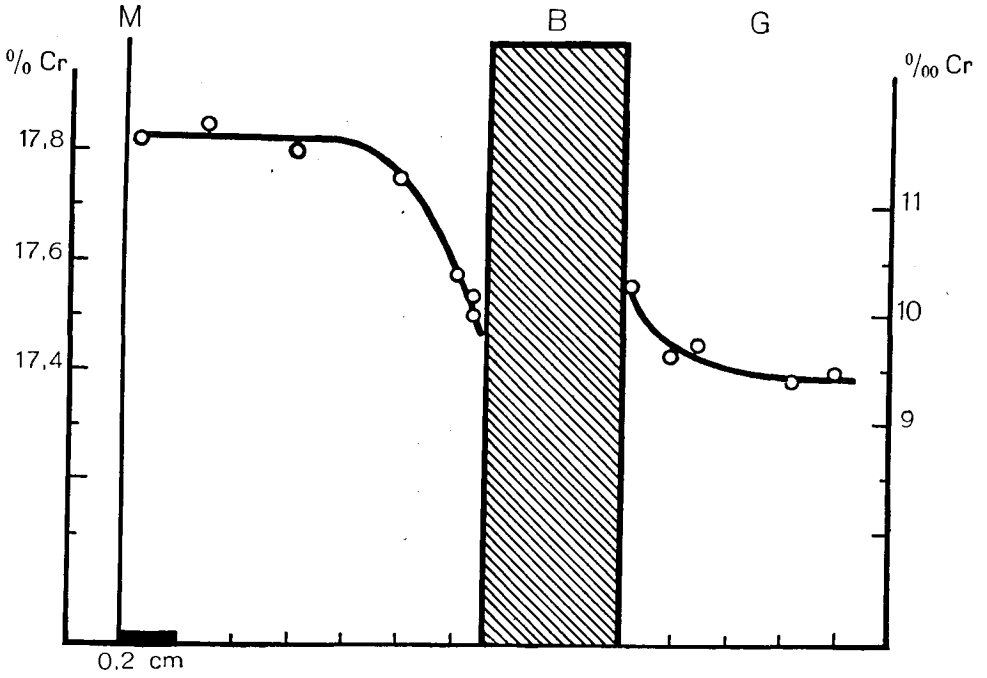


Fig. 12

Chrom

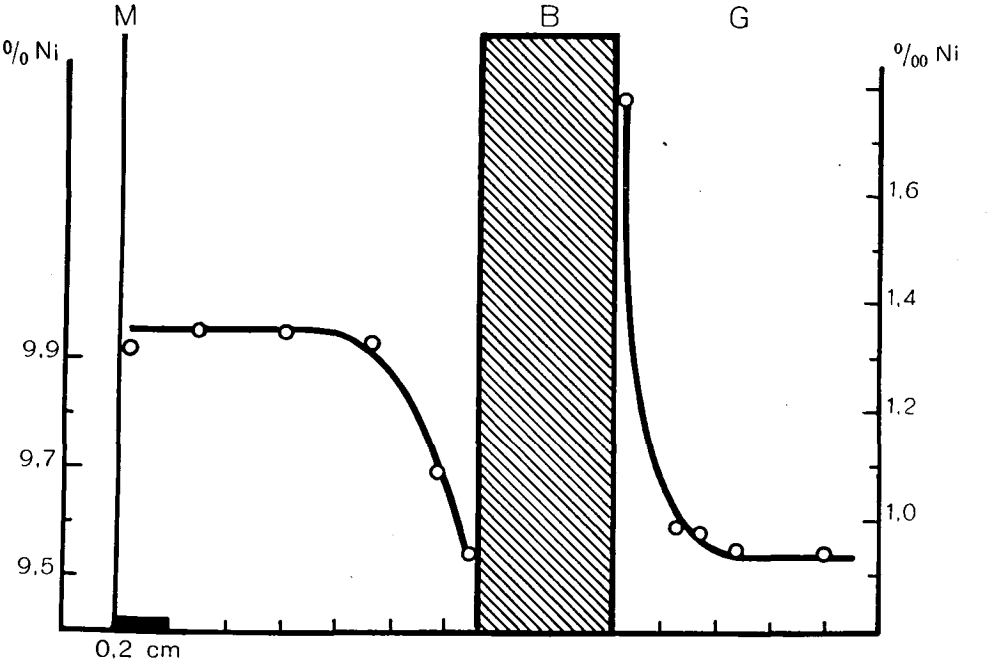
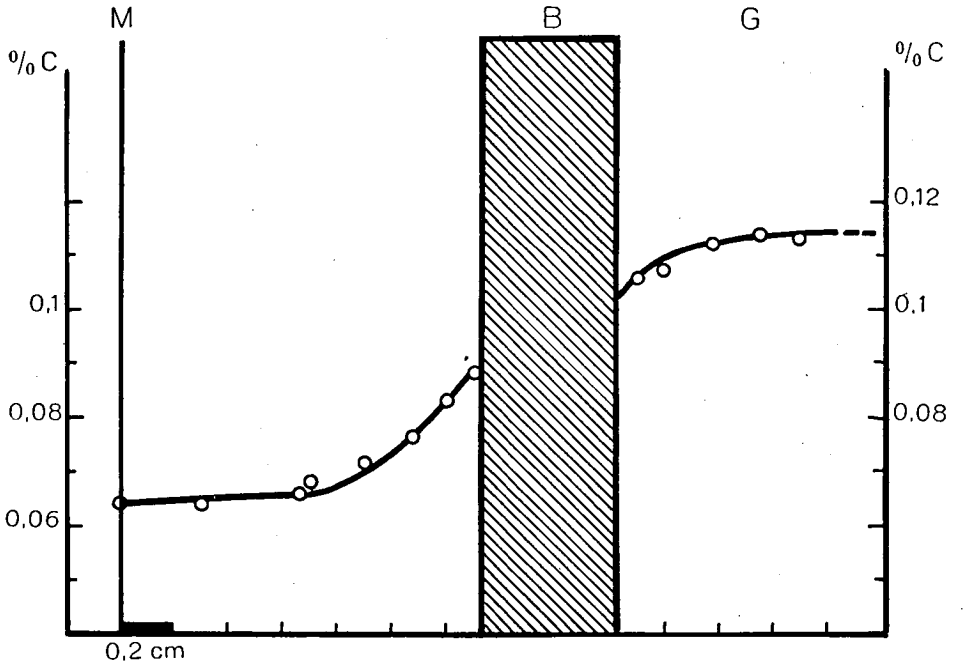


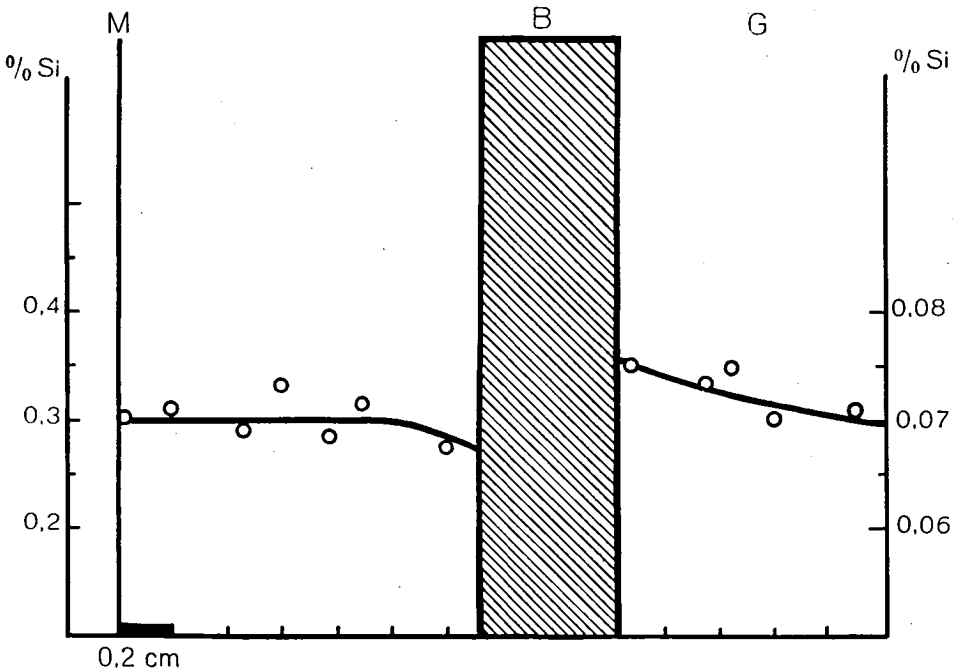
Fig. 13

Nickel



Kohlenstoff

Fig. 14



Silicium

Fig. 15

VIII.

Metallographische und roentgenographische Untersuchungen an den Schweißproben

Auf eine eingehende metallographische und roentgenographische Untersuchung der Schweißnähte wurde verzichtet, da eine solche in der Arbeit von *R. Montandon* [1] sehr eingehend durchgeführt worden ist. Einige metallographische und roentgenographische Untersuchungen wurden zur Vervollständigung der Arbeit durchgeführt.

1. Makrountersuchung der Proben

Die Proben wurden nach den üblichen Methoden geschliffen und poliert [2]. Zur Makroätzung eignete sich die elektrolytische Ätzung in einer 10 % Oxalsäurelösung ausgezeichnet [3]. Die Probe wurde als Anode geschaltet, als Kathode diente ein an einem passenden Kupferdraht befestigtes Stück Bogenlampenkohle, das langsam über der Probe hin- und herbewegt wurde.

Als Stromquelle diente ein 4 Volt Akku, bei 0,5—1 A genügte eine Ätzdauer von 3—6 Minuten. Die einzelnen Schweißraupen ließen sich nach der Ätzung sehr schön erkennen und zeigten eine sorgfältige und gleichmäßige Eintragung der einzelnen Lagen.

2. Mikrountersuchung der Proben

Nach dem Schleifen und Polieren wurden die Proben in zwei Phasen geätzt. Zuerst wurde der Grundstahl mit einer gesättigten Lösung von Pikrinsäure in Alkohol geätzt und anschließend mikroskopiert. Nachher wurde die Naht aus V2A-Stahl mit Königswasser geätzt und ebenfalls mikroskopiert. Der Grundstahl zeigte ein normales ferritisches Gefüge, die Naht dagegen zeigte austenitische Guß-Struktur. Die Trennungslinie Naht-Grundmaterial war sehr scharf ausgeprägt und ließ metallographisch keine merkliche Diffusion erkennen. Das Grundmaterial zeigte in nächster Nachbarschaft der Trennungslinie eine Verfeinerung der Korngröße.

---

[1] Diss. E.T.H. Zürich (1944).

[2] *T. Berglund,* Handbuch der metallographischen Schleif-, Polier- und Ätzmethoden (Berlin 1940).

[3] Privatmitteilung von Herrn Dr. *R. Montandon.*

3. Röntgendurchstrahlung der Schweißnähte

Die Schweißnähte wurden zur Kontrolle der Schweißung senkrecht zur Naht durchstrahlt [4].

Verwendet wurde eine Grobstrukturanlage von Siemens & Halske. Die Röhrenspannung betrug 165 kV bei einem Röhrenstrom von 7 mA. Der Abstand Naht-Röhrenfokus betrug 650 mm bei einer Belichtungszeit von 2 Minuten. Die Aufnahmen wurden mit Rubra-Präzisionsverstärkerfolien auf Kodak-Filmen gemacht.

Die Aufnahmen ließen keine Schweißfehler erkennen. In einem Falle waren einige minimale, schwach erkennbare Schlackenreste vorhanden.

4. Feinstrukturuntersuchung

An einer Schweißprobe wurden einige Rückstrahlaufnahmen gemacht, wie solche *E. Brandenberger* [5] und *R. Montandon* [6] beschrieben haben. Die Aufnahmen in der Naht wurden mit Cr-Strahlung und einer halbkreisförmigen Kamera von 114 mm Durchmesser, diejenigen im Grundmaterial mit Co-Strahlung und ebenem Film im Abstand von 60 mm gemacht. Die Belichtungszeiten schwankten bei den Aufnahmen mit Co-Strahlung zwischen 1,5 und 2 Stunden, bei Verwendung von Cr-Strahlung zwischen 2 und 3 Stunden. Die Verteilung der Aufnahmepunkte ist aus Fig. 11 ersichtlich. Die Schweißnaht wurde vor der Aufnahme zur Entfernung der durch Bearbeitung verformten Oberflächenschichten etwa 2,5—3 mm abgeätzt.

Die Aufnahmen 1 und 2 ergaben bei ruhendem Film zahlreiche, auf einem Kreis liegende Interferenzpunkte verschiedener Intensität, was auf einen ungestörten Gitterbau deutet. Bei den Aufnahmen 3, 4 und 5 ergaben sich ziemlich unscharfe Interferenzlinien als Hinweis auf einen gestörten Gitteraufbau.

---

[4] Herrn Prof. Dr. *E. Brandenberger,* Leiter des röntgenographischen Institutes der E.T.H. und der EMPA, möchte ich an dieser Stelle für die Erlaubnis zur Benutzung der Apparate des Institutes und seine Ratschläge meinen besten Dank aussprechen.

[5] EMPA-Bericht Nr. 135 (1939).

[6] l. c.

IX.

Zusammenfassung

Zum Studium der Verteilung von Legierungselementen in den Schweißnähten wurden mit 18/8-Chromnickelstahlelektroden (V2A-E) geschweißte Probestäbe durch Abdrehen senkrecht zur Achse der Schweißnaht in dünne Schichten von 0,1—0,5 mm Dicke zerlegt.

Zur Analyse dieser Schichten wurden für Nickel, Chrom, Silicium und Kohlenstoff Halbmikroverfahren mit Einwagen von 200—500 mg Stahl ausgearbeitet. Es wurden gewählt:

zur Nickelbestimmung: Die Fällung als Nickeldimethylglyoxim, nach dem Auflösen in Salpetersäure und Kochen zur Oxydation des Dimethylglyoxims, elektrometrische Titration des Nickels in ammoniakalischer Lösung mit Kaliumcyanid.

zur Chrombestimmung: Die Oxydation mit Perchlorsäure und maßanalytische Bestimmung des gebildeten Chromates durch elektrometrische Titration mit Ferrosalz. Bei sehr kleinen Gehalten Kolorimetrie der Rotfärbung von Diphenylcarbazid mit Chromation in saurer Lösung.

zur Siliciumbestimmung: Die Abscheidung als SiO_2 mit Perchlorsäure, Aufschluß der Kieselsäure mit Soda und kolorimetrische Bestimmung als Silikomolybdänsäure.

zur Kohlenstoffbestimmung: Die Verbrennung im zirkulierenden Sauerstoffstrom. Absorption der Kohlensäure in Natronlauge und Rücktitration des Laugenüberschusses mit Salzsäure bei photoelektrischer Bestimmung des Titrationsendpunktes. Als Indikator wurde Phenolphthalein verwendet.

Die Verteilungskurven von Nickel, Chrom, Silicium und Kohlenstoff zeigen, daß das Gebiet der Diffusion während der Schweißung ungefähr 4—8 mm umfaßt. Es wurden an Versuchsschweißnähten folgende Konzentrationsverschiebungen beobachtet:

Chrom:	in der Schweißnaht	17,50 —17,82 %
	im Grundstahl	0,0095— 0,0103 %
Nickel:	in der Schweißnaht	9,54 — 9,95 %
	im Grundstahl	0,0009— 0,0018 %

Kohlenstoff:	in der Schweißnaht	0,063 — 0,088 %
	im Grundstahl	0,105 — 0,114 %
Silicium:	in der Schweißnaht	0,275 — 0,330 %
	im Grundstahl	0,070 — 0,075 %

Die kontinuierlichen Änderungen bewegen sich also in recht engen Grenzen.

Während der Durchführung obiger Untersuchungen erschien die sehr interessante Arbeit von *R. Montandon* [1] über *„Gefüge- und Festigkeitseigenschaften von Lichtbogenschweißungen an Baustählen mit verschieden hohem Kohlenstoffgehalt und von großer Dicke"*, welche an ähnlichen Schweißnähten wie den von mir untersuchten vorgenommen wurde. Die Resultate meiner chemischen Untersuchungen scheinen mit den mechanisch-technologischen von *Montandon* in gutem Einklang zu stehen.

Der A.G. Brown Boveri & Cie. in Baden danke ich für die Herstellung der Schweißproben und für Analysenmuster von Stählen, der Arcos-Elektrodenfabrik, Büro Zürich, für die Überlassung von Schweißelektroden.

Ein Teil der für die Untersuchungen benötigten Apparate konnte aus einem Kredit des Aluminium-Fonds Neuhausen angeschafft werden, wofür ich hier meinen besten Dank aussprechen möchte.

Dem Kuratorium der *Georg Lunge*-Stiftung danke ich für die mir gewährte Unterstützung der Arbeit.

[1] l. c.

Lebenslauf

Ich wurde am 28. Februar 1920 als Sohn des Hans Knoepfel, Ingenieur, und der Emilie geb. Wiesner zu Baden geboren. Die Gemeinde- und Bezirksschule durchlief ich in Ennet-Baden und Baden. Von 1936—1939 war ich Schüler der Oberrealschule der Aargauischen Kantonsschule in Aarau, wo ich im Herbst 1939 die Eidg. Maturitätsprüfung (Typus C) bestand. Nach einem Praxisaufenthalt studierte ich vom Herbst 1940 bis zum Frühling 1944 an der Abteilung für Chemie der Eidg. Techn. Hochschule. Im Mai 1944 bestand ich die Diplomprüfung als Ingenieur-Chemiker. Seither führte ich, anfänglich von einer aushilfsweisen Lehrtätigkeit an der Kantonsschule in Schaffhausen unterbrochen, als Unterrichtsassistent am Anorganisch-chemischen Institut der E.T.H. unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. W. D. Treadwell die vorliegende Promotionsarbeit aus.

Zürich, den 22. Mai 1947. Rudolf Knoepfel.