

Mitteilungen zur Mikro-Stahlanalyse.

Von **J. K a s s l e r.**

Aus dem chemischen Laboratorium der Poldihütte in Kladno, Č. S. R.

(Eingelangt am 18. März 1930.)

In einem Hüttenlaboratorium kommt es häufig vor, daß für eine durchzuführende Analyse weniger als 0,5 g Stahl zur Verfügung stehen, wenn es sich z. B. um die Analyse eines kleinen Werkzeuges oder Maschinenbestandteiles handelt, oder aus sonst einem Grunde nicht mehr Substanz verfügbar ist. Da eine Makroanalyse mit so geringen Substanzmengen undurchführbar ist, mußte man zu anderen Hilfsmitteln greifen und fand in der Mikroanalyse einen willkommenen Ausweg.

Durch das Entgegenkommen des Herrn Prof. EMICH war es dem Schreiber dieser Zeilen möglich, die Methodik der Mikroanalyse an der technischen Hochschule in Graz kennenzulernen. Die erworbenen Kenntnisse wurden sodann für die Bedürfnisse eines Hüttenlaboratoriums in der Weise verwertet, daß sich hierbei kein reines Mikroverfahren, sondern in den meisten Fällen ein Halbmikroverfahren (Zentrigrammverfahren) herausbildete, und zwar aus folgendem Grunde:

Da die Analysenresultate meist nur Bruchteile eines Prozentes betragen, würden bei Einwaagen unter einem Zentrigramm selbst mit der Mikrowaage unfeststellbare Niederschlagsmengen resultieren. Bei der Einwaage von einigen Zentigrammen jedoch kam man in den meisten Fällen aus.

Es sollen nun nachstehend einige Analysenvorschriften, die sich bewährt haben und der Makroanalyse nachgebildet wurden, angegeben werden:

1. Kohlenstoffbestimmung im Stahl.

0,05-g Stahl werden in einem kleinen Porzellanschiffchen mit 0,05 g reinem Bleisuperoxyd nach DENNSTEDT überschichtet und in einem Verbrennungsofen¹⁾ zehn Minuten auf 1200° C erhitzt, wobei ein langsamer Strom von Sauerstoff durchgeleitet wird. Derselbe passiert vor dem Verbrennungsrohr ein Natronkalkrohr und einen Tropfenzähler, der mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllt ist. Hinter dem Verbrennungsrohr befindet sich zuerst eine Waschflasche mit Chrom-Schwefelsäure, dann eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure und ein U-Rohr mit Phosphor-pentoxyd. Dann kommt das für die Absorption der CO₂ bestimmte U-Rohr, welches mit Natronkalk gefüllt ist und am Austrittsende eine 2 bis 3 mm hohe Schicht von Phosphor-pentoxyd enthält. Den Abschluß der Apparatur bildet ein mit konzentrierter Schwefel-säure gefüllter Tropfenzähler. Alle Absorptionsrohre und Wasch-flaschen sind entsprechend klein bemessen, um den toten Raum möglichst gering zu gestalten.

Bei so geringen Auswaagen ist natürlich die Menge des Sauer-stoffes, die Zeit seiner Einwirkung, die Reinheit des Zuschlages und die Beschaffenheit der Verbindungsschläuche von größter Wichtigkeit. Bei der Durchführung der Analyse wurden diesbe-züglich die Erfahrungen von Prof. PREGI, die in dessen Lehrbuch über organische Mikroanalyse veröffentlicht sind, verwertet.

Ein Blindversuch für Sauerstoff und Bleisuperoxyd, der genau so ausgeführt wird wie die Stahlanalyse, muß abgezogen werden.

Derselbe war, einigemal ausgeführt, stets ganz konstant 0,12 mg. Die verwendeten Schläuche waren vorbehandelt (gealtert). Das Wägen der Röhrchen erfolgte unter den bekannten Vorsichtsmaß-regeln (Mikrochemisches Praktikum von EMICH, Seite 48/54).

Handelt es sich um einen schwerer verbrennlichen, höher legier-ten Stahl, so müssen außer Bleisuperoxyd noch etwa 0,05 g eines unlegierten Stahles behufs besserer Verbrennung zugesetzt wer-den, wie dies auch aus der Makroanalyse bekannt ist.

¹⁾ Der Ofen hat eine Länge von 12 cm und wird durch zwei Silitstäbe geheizt. Das Verbrennungsrohr ist 20 cm lang und hat eine lichte Weite von etwa 7 mm.

2. Manganbestimmung in unlegierten oder leicht legierten Stählen.

Die Manganbestimmung wurde maßanalytisch nach PROCTER SMITH (in der Modifikation nach HEIKE) wie folgt ausgeführt:

0,02 bis 0,05 g Stahl (je nach der Höhe des Mangans) werden in einem Bechergläschen von 50 cm³ Inhalt in 5 cm³ eines Salpeter-Schwefelsäuregemisches gelöst, kurz gekocht, mit 10 cm³ Wasser verdünnt und mit 4 cm³ einer 10%igen Ammoniumpersulfatlösung und 2 cm³ Silbernitratlösung versetzt. Man erhitzt zum Kochen, erhält eine Minute im Sieden, verdünnt nach dem Abkühlen mit 25 cm³ Wasser und titriert die Übermangansäure in bekannter Weise mit arseniger Säure.

Säure zum Lösen: 300 cm³ Wasser, 100 cm³ Salpetersäure ($D = 1,18$), 100 cm³ konz. Schwefelsäure.

Silbernitrat: 0,5 g AgNO₃ auf 100 cm³.

Arsenige Säure: 1 g As₂O₃ und 5 g Na₂CO₃ (wasserfrei) werden in 400 cm³ heißem Wasser gelöst und dann mit 6400 cm³ Wasser verdünnt.

Zur Titration wurde eine Bürette von 10 cm³ Inhalt verwendet, bei der jeder Kubikzentimeter in 50 Teile unterteilt war.

Die Titerstellung erfolgte empirisch, mit einem Stahl von bekanntem Mangangehalt. Bei 0,05 g Einwaage entspricht 1 cm³ arseniger Säure etwa 0,1% Mn.

Die Analyse gibt in zehn Minuten verlässliche Werte.

3. Nickelbestimmung im Stahl.

Die Bestimmung des Nickels kann maßanalytisch oder gewichtsanalytisch erfolgen.

a) Maßanalytisch nach MOORE.

0,05 bis 0,1 g Stahl werden in einem schmalen Gläschen von 50 cm³ Inhalt in 3 cm³ Salpetersäure ($D = 1,18$) und einigen Tropfen Schwefelsäure 1 : 3 gelöst, kurz gekocht und mit Wasser stark verdünnt. Es werden nun 3 cm³ Ammontartrat zugesetzt, schwach ammoniakalisch gemacht, ausgekühlt, hierauf 5 cm³ Jodkaliumlösung und 1 cm³ Silbernitratlösung zugegeben und nun das Nickel in bekannter Weise mit Cyankalium titriert. In 10 bis 15 Minuten erhält man Werte, die sehr schön mit denen der Makro-

analyse übereinstimmen. Die Titerstellung erfolgt empirisch mit einem Stahl von bekanntem Nickelgehalt.

Lösungen.

Silbernitrat: 0,5 g AgNO_3 in 100 cm^3 H_2O .

Cyankalium: 8 g 60%iges Cyankali auf 1 Liter H_2O .

Jodkalium: 40 g KJ in 300 cm^3 H_2O .

Ammontartrat: 100 g Weinsäure + 200 cm^3 H_2O + 100 cm^3 NH_3 konz.

b) Gewichtsanalytisch.

5 mg Stahl werden in einem Mikrobecher in einigen Tropfen verdünnter Salzsäure gelöst, mit einem Tropfen Salpetersäure oxydiert und mit Wasser verdünnt. Man macht nach Zusatz von etwa 0,5 cm^3 Ammontartrat schwach ammonalkalisch, versetzt mit 1 bis 2 cm^3 1%iger Dimethylglyoxiumlösung (je nach der Höhe des Ni-Gehaltes) und erwärmt einige Minuten. Es wird nun über ein EMICH'sches Filterstäbchen filtriert, mit 20%igem Alkohol einigemal gewaschen, hierauf bei 110° C getrocknet und gewogen.

Erstmalig wurde von R. STREBINGER²⁾ mikroanalytisch der Nickelgehalt in Ni-Stählen auf gleiche Weise bestimmt und es wurden ebenfalls sehr gute Werte erhalten. R. STREBINGER arbeitete unter Anwendung der PREGL'schen Filterröhrchen.

In sehr vorteilhafter Weise läßt sich für diese Bestimmung der von SCHWARZ-BERGGAMPF³⁾ angewendete Filterbecher mit porösem Glasfilter (Schott u. Gen.) verwenden. Ich arbeitete bei Prof. EMICH damit und behielt ihn für viele quantitative Arbeiten bei, da das Auflösen, Fällen und Filtrieren in einem Gefäß erfolgen kann.

Chrombestimmung im Stahl.

0,1 g Stahl wird in 10 cm^3 einer Schwefelsäure 1 : 5, welche im Liter 60 g Natriumbiphosphat⁴⁾ gelöst, enthält, in mäßiger Wärme gelöst, mit 1 cm^3 Salpetersäure ($D = 1,18$) oxydiert und einige Minuten in der Wärme digeriert. Man verdünnt mit 50 cm^3 Wasser und erhitzt zum Kochen. Die Lösung, welche ganz klar sein muß, wird nun zur Oxydation des Chroms in der Kochhitze tropfen-

²⁾ Österr. Chem. Ztg., Nr. 9 (1919).

³⁾ Ztschr. analyt. Chem., **69**, 336 (1926).

⁴⁾ Um das Wolfram in Lösung zu halten.

weise mit Kaliumpermanganat (10 g im Liter) so lange versetzt, bis Mangansuperoxyd ausfällt und überdies ein Überschuß von Kaliumpermanganat sichtbar ist. Man erhält weiter im Kochen und gibt nun tropfenweise Salzsäure 1 : 1 zum Lösen des Mangansuperoxyds und Zersetzen des überschüssigen Kaliumpermanganats zu, bis die Lösung ganz klar wird. Das gebildete Chlor wird zwei bis drei Minuten kräftig ausgekocht. Nach dem Abkühlen und Verdünnen wird die gebildete Chromsäure in bekannter Weise mit Eisenammonsulfat und Kaliumpermanganat titriert.

Das Auflösen des Mangansuperoxyds mit Salzsäure sowie die Länge des Auskochens des überschüssigen Chlors muß an einigen Stählen mit bekanntem Chromgehalt geübt werden, damit die nötige Sicherheit erreicht wird. Ein zu kurzes Auskochen kann eher schaden als ein zu langes. Örtliche Verhältnisse, wie Größe der Flamme, Intensität des Kochens usw., sind für die Dauer des Kochens maßgebend. Man trifft bald die richtige Menge Salzsäure, ohne einen zu großen Überschuß zu nehmen. In der angegebenen Verdünnung ist eine Zersetzung der Chromsäure durch Salzsäure erst bei längerem Kochen und größerem Salzsäureüberschuß möglich. Dauer der Bestimmung 20 Minuten.

Bei wolframfreien Stählen kann beim Auflösen des Stahles sofort mit der Schwefelsäure auch die Salpetersäure zugesetzt werden, wodurch ein rascheres Lösen erfolgt.

In chromreichen oder chrom- und nickelreichen Stählen, die sich in Säure schwer lösen, werden 0,05 g in einem kleinen Silbertiegel mit Natriumsuperoxyd geschmolzen, die Schmelze mit Wasser ausgelaugt, auf 200 cm³ gefüllt und in 100 cm³ des Filtrates die Chromsäure in bekannter Weise titriert.

Zusammenfassung.

Es wird die Bestimmung von C, Mn, Cr und Ni im Stahl angegeben, falls nur sehr geringe Substanzmengen vorliegen.

Die Bestimmungen lehnen sich im großen und ganzen an die Makroanalyse an, lassen aber doch in der Art der Durchführung Unterschiede erkennen, die ein vorheriges Eingehen in die Methodik der Mikroanalyse nötig machen.