

Die Anwendung des Polarographen im Eisenhüttenlaboratorium zur quantitativen Bestimmung von Kupfer, Nickel und Kobalt nebeneinander in Stählen

Von Dr. GERD MAASSEN

Kaiser Wilhelm-Institut für Eisenforschung, Düsseldorf

Eingeg. 9. März 1937

Die stiefmütterliche Behandlung, die dem physikalisch-chemischen Verfahren der Polarographie in Deutschland bisher zuteil wurde, hat erst in den letzten zwei Jahren eine sichtbare Änderung erfahren. Dieses neue, für die analytische Chemie recht aussichtsreiche Arbeitsgebiet konnte erst in dem Augenblick bei den Wissenschaftlern die gebührende Aufnahme finden, als die Herstellung einwandfrei arbeitender Polarographen gelang, wie sie z. B. heute von verschiedenen deutschen Firmen auf den Markt gebracht werden.

Trotz der zahlreichen Veröffentlichungen über Polarographie, die zum größten Teil von J. Heyrovsky und Mitarbeitern geliefert worden sind, hat der Polarograph seinen Einzugs in die Praxis und in das Betriebslaboratorium noch nicht halten können, was erstaunlich erscheint, wenn man die weitgehenden Anwendungsmöglichkeiten für die analytische, anorganische und organische Chemie an Hand der Werbeschriften, Berichte und Veröffentlichungen ermißt. Aber der Polarograph ist keine Analysiermaschine, die jeden Stoff, unabhängig von seiner Zusammensetzung, analysiert. In den meisten Fällen muß eine chemische Trennung in bestimmte Gruppen der polarographischen Untersuchung vorausgehen¹⁾. Mit Angaben lediglich der Anwendungsmöglichkeit ist dem Laboratorium nicht gedient. Es fordert vielmehr einfache, gut ausgearbeitete und erprobte Arbeitsvorschriften. Bei denjenigen Arbeiten, die auf dieses Ziel gerichtet sind und sich mit quantitativen polarographischen Bestimmungen befassen, sind die Unterlagen und die zahlenmäßige Wiedergabe der Ergebnisse so unzulänglich, daß ein klares Bild über die Brauchbarkeit des Polarographen zur quantitativen Analyse daraus nicht gewonnen werden kann.

Unter Berücksichtigung dieser Forderungen haben G. Thanheiser und G. Maaßen²⁾ sich die Aufgabe gestellt, den Polarographen auf seine Brauchbarkeit und Verwendbarkeit im Eisenhüttenlaboratorium zu prüfen.

Eine Einführung in die Polarographie ist kürzlich in dieser Zeitschrift erschienen³⁾, so daß an dieser Stelle nicht darauf einzugehen ist.

Durchführung der polarographischen Analyse.

Die polarographischen Aufnahmen und Untersuchungen wurden mit einem Polarographen der Firma Geißler durchgeführt. Um die Aufnahmen bei Tageslicht machen zu können, wird der Lichtstrahl vom Spiegelgalvanometer H durch einen Lichtschacht O zum photographischen Papier K geleitet und über das Spiegelgalvanometer, das auf einem erschütterungsfrei gelagerten Betonklotz aufgestellt ist, wird ein Holzkasten N mit entsprechendem Ausschnitt gestellt (Abb. 1).

¹⁾ K. Suchy, Coll. Trav. chim. Tchécoslovaquie 3, 354—366 [1931]; J. Prajzler, ebenda 3, 406—417 [1931]; J. Heyrovsky, Mikrochemie 12, 25—64 [1932/33].

²⁾ G. Thanheiser u. G. Maaßen, Mitt. Kaiser Wilh.-Inst. Eisenforsch. Düsseldorf 19, 27—46 [1937], Arch. Eisenhüttenwes. 10, 441 [1936/37].

³⁾ A. Winkel u. G. Proske, diese Ztschr. 50, 18—25 [1937].

Das Elektrolysiergefäß kann im einfachsten Falle ein kleines Becherglas sein (Abb. 2a), das als Anode auf dem Boden eine Schicht Quecksilber enthält, in welches ein Platin-

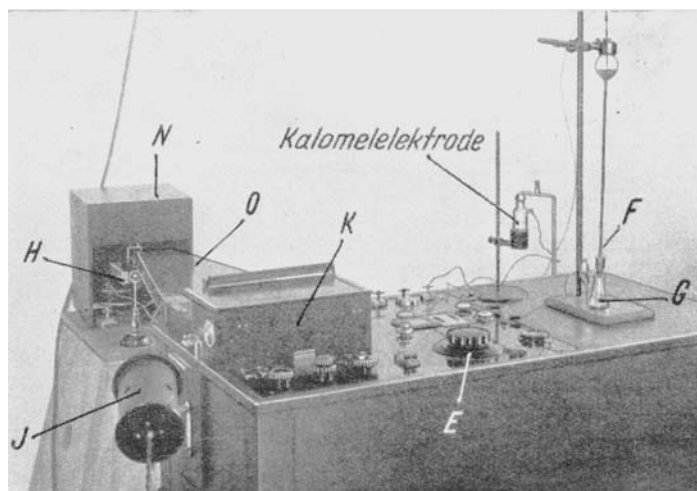


Abb. 1. Ansicht des Polarographen.

- | | |
|---|--|
| E = Empfindlichkeitsregler | I = Spaltlampe |
| F = Quecksilbertropfkathode | K = Kasten mit photographischem Papier |
| G = Elektrolysiergefäß mit Bodenelektrode | N = Lichtschutzkasten |
| H = Spiegelgalvanometer | O = Lichtschacht |

draht als Zuleitung taucht. Handelt es sich darum, unter Luftabschluß die Untersuchung durchzuführen, so kann man ein Erlenmeyerkölbchen mit seitlich eingeschmolzenem Gas-einleitungsrohr und unten eingeschmolzenem Platin-

draht verwenden (Abb. 2b). Für Reihenuntersuchungen, sind diese Anordnungen zu unpraktisch, weil das Bodenquecksilber für jede neue Lösung gewechselt werden muß. Dieser Übelstand läßt sich durch Verwendung von Einsatzgefäßen beheben. Die zu untersuchende Lösung kommt in ein reagensglasförmiges, 5 cm³ fassendes Gefäß, das seitlich ein saure- und alkalifestes Diaphragma⁴⁾ trägt. Diese Diaphragmen zeichnen sich vor anderen keramischen Massen dadurch aus, daß sie bei geringster Durchlässigkeit für die Lösung den Strom ohne merklichen Widerstand leiten. Das Einsatzgefäß

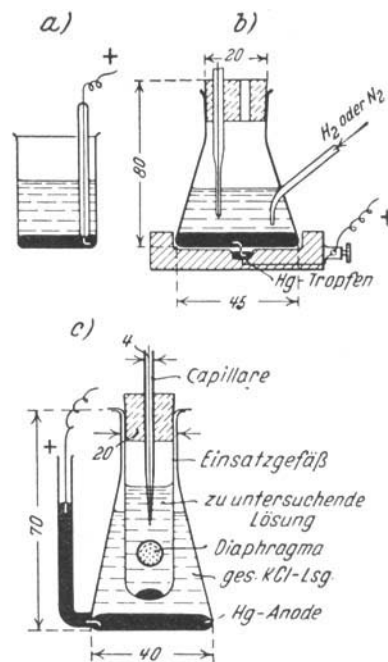


Abb. 2. Elektrolysiergefäße.

wird in ein Lermeyer-Kölbchen gehängt, welches die Bodenelektrode und eine gesättigte Kaliumchloridlösung enthält (Abb. 2c). Diese Anordnung stellt eine Flüssigkeitskette dar: Hg (Tropfkathode)/zu untersuchende Lösung/gesättigte KCl-Lösung/Hg (Bodenanode). Die Lösung über der Bodenelektrode wurde so konzentriert gewählt, um nach Möglichkeit die Entstehung einer solchen Flüssigkeitskette zu vermeiden, bei der die Tropfelektrode positiv und die Bodenelektrode negativ wird, was sich in einem Ausschlag des Galvanometers unter die Nullage bemerkbar macht. Der Lichtzeiger erscheint erst dann wieder auf dem photographischen Papier, wenn die Spannung dieser Flüssigkeitskette durch die polarisierende Spannung aufgehoben ist.

Der in den zu untersuchenden Lösungen gelöste Luft-sauerstoff muß entfernt werden, da der Sauerstoff auch an der Quecksilber-Tropfelektrode reduziert wird und störende Stufen im Polarogramm liefert. Die Entfernung des gelösten Luft-sauerstoffs durch gereinigten Stickstoff ist weitaus handlicher als die durch Wasserstoff und gestattet außerdem die Benutzung der Einsatzgefäße. In kleinen, etwa 50 cm³ fassenden Waschflaschen werden 10 bis 20 cm³ der zu untersuchenden Lösungen durch 15 bis 20 min langes Durchleiten eines nicht zu kräftigen Stickstoffstromes vom Sauerstoff befreit. Zweckmäßig schaltet man eine Reihe von 10 bis 12 Waschflaschen hintereinander. Der Stickstoff wird durch eine alkalische Pyrogallollösung gereinigt. Die zu untersuchende Lösung wird beim Umkehren der kleinen Waschflasche durch den Stickstoffstrom in das mit Stickstoff vorgespülte Einsatzgefäß gedrückt. Man verschließt das Einsatzgefäß bis zum Einsetzen der Capillare, die einen Stopfen trägt, mit dem Finger. Der so erzielte Luftabschluß ist ausreichend.

Besondere Maßnahmen, um die Temperatur der Lösungen gleichzuhalten, wurden nicht ergriffen, da die geringen Schwankungen der Zimmertemperatur ohne merklichen Einfluß sind. Alle Aufnahmen wurden unter Verwendung eines 4 V-Akkus durchgeführt, so daß die Abscissenmarken in Abb. 3, 5, 7 und 9 um je 0,2 V auseinanderliegen.

Auswertung der Polarogramme.

Für die Auswertung der Polarogramme bei quantitativen Bestimmungen mißt man die Höhe der durch die Reduktion bedingten Stufe und bei qualitativen Bestimmungen die zur Stufe gehörende Abscheidungsspannung des unbekannten Stoffes.

Über die Art der Ausmessung der Stufenhöhen finden sich im Schrifttum kaum einige Hinweise. Wenn Grundstrom und Sättigungsstrom parallele, nahezu waagerechte Kurvenstücke darstellen, macht die Bestimmung der Stufenhöhe keine Schwierigkeiten (s. Abb. 5). Anders dagegen, wenn die Kurventeile nicht parallel sind oder wenn zwei Stufen dicht hintereinander folgen (Abb. 9, Kurve [6] bis [8]). Brauchbar für alle Stufenformen, sofern die Stufen noch gut zu erkennen sind, hat sich das folgende eigene Meßverfahren erwiesen. Die Abstände der einzelnen Zackenspitzen voneinander vergrößern sich von Beginn der Reduktion an und werden wieder kleiner und gleichmäßig, wenn der Sättigungsstrom erreicht ist. Man legt beim Grundstrom mitten durch die letzte, noch „regelmäßige“ Zacke und beim Sättigungsstrom mitten durch die erste wieder „regelmäßige“ Zacke Waagerechte, deren Abstand die Stufenhöhe angibt. Ist die Tropfelektrode mit einer bekannten Lösung geeicht worden, so ergibt sich aus der gemessenen Stufenhöhe bei gleicher Galvanometerempfindlichkeit und gleicher Beschaffenheit der Lösungen die gesuchte Konzentration auf Grund der geradlinigen Beziehung von Konzentration und Stufenhöhe.

Handelt es sich darum, einen qualitativen Rückschluß aus einer vorhandenen Stufe zu ziehen, so muß die Abscheidungsspannung des betreffenden Stoffes bestimmt werden. Um die Lage der Stufe gegenüber der Abscisse zu kennzeichnen, bestimmt man nach J. Heyrovsky und

D. Ilkovic⁵⁾ den Wende- oder Symmetriepunkt der Stufe durch Halbieren der Stufenhöhe und liest auf der Abscisse den zugehörigen Spannungswert ab. Nun gibt die EMK auf der Abscisse aber nur an, um wieviel negativer die Kathode gegenüber der Anode ist. Da die Anodenspannung π_A unveränderlich ist, gilt die Beziehung für die Abscheidungsspannung $\pi_R = \pi_A - \text{EMK}$. Es bedarf zur Berechnung der wahren Abscheidungs- oder Kathodenspannung der Kenntnis der Anodenspannung, die gegen eine Normalkalomelektrode gemessen oder aus der bekannten Abscheidungsspannung eines zugesetzten Stoffes berechnet werden kann.

Ältere Tabellen geben die Abscheidungsspannungen an, die durch Anlegen einer 35°- oder 45°-Tangente an die untere Biegung einer 2 cm hohen Stufe gewonnen werden.

A. Winkel und G. Proske³⁾ bestimmen die „Depolarisationsspannung“ so wie die Zersetzungsspannung in alt-hergebrachter Weise. Im Gegensatz zum Tangentenberührungspunkt und zu der Depolarisationsspannung ist die Lage des Symmetriepunktes der Stufe völlig unabhängig von der Konzentration, der Galvanometerempfindlichkeit, der Tropfgeschwindigkeit und damit der Stufenhöhe.

Aussichten des polarographischen Verfahrens für die Stahlanalyse.

Das für die polarographische Untersuchung ungünstige Konzentrationsverhältnis von Eisen zu den zu bestimmenden Legierungsbestandteilen in Stahllösungen bietet von vornherein keine großen Aussichten auf eine Bestimmung der Legierungselemente in Gegenwart des großen Eisenüberschusses. Die Konzentration des zu bestimmenden Stoffes muß mindestens 10⁻⁴ fach normal sein. Bei einem Gehalt von 0,1% des zu bestimmenden Stoffes sind demnach 0,1 g Stahl in 10 bis höchstens 50 cm³ Lösung erforderlich, was einer etwa 0,18 bis 0,036 molaren Eisenlösung entspricht.

Die polarographische Untersuchung solcher Eisenlösungen ergab folgendes: In saurer Lösung wird dreiwertiges Eisen bei —0,14 V⁶⁾ zu zweiwertigem Eisen reduziert, wodurch die Kurve gleich zu Beginn steil ansteigt; außerdem werden die Quecksilberelektroden oxydiert. In citrathaltiger, alkalischer Lösung weist das Polarogramm bei etwa —0,7 V eine große Stufe auf. Die Maskierung ist nicht stark genug, um eine Reduktion an der Quecksilber-Tropfkathode verhindern zu können. Dreiwertiges Eisen darf also in sauren oder auch komplexbildenden Lösungen unter keinen Umständen zugegen sein.

Tabelle 1.

Abscheidungs- und Reduktionsspannungen der für die Stahlanalyse wichtigen Elemente in neutraler bzw. in schwach saurer Lösung⁷⁾.

Spannung des halben Diffusionsstromes in Volt	
NH ₄ ⁺	— 2,09
Ba ⁺⁺	— 1,94
Al ⁺⁺⁺	— 1,70
H ⁺	— 1,60
Mn ⁺⁺	— 1,53
Cr ⁺⁺	— 1,42
Fe ⁺⁺	— 1,33
Co ⁺⁺	— 1,23
Ni ⁺⁺	— 1,09
V ^V	— 0,83*)
Ti ^{IV}	— 0,75*)
Cr ⁺⁺⁺	— 0,78*)
Fe ⁺⁺⁺	— 0,14*)
Cu ⁺⁺	+ 0,09

*) Ermittelt durch die 45°-Tangente.

⁵⁾ J. Heyrovsky u. D. Ilkovic, Coll. Trav. chim. Tchécoslovaquie 7, 198—214 [1935].

⁶⁾ Gemessen mit der 45°-Tangente.

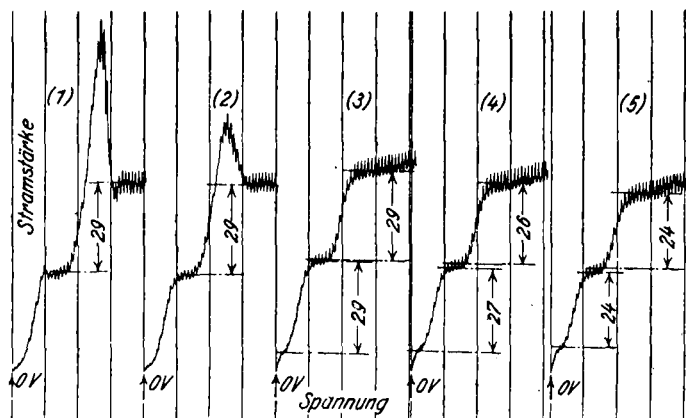
⁷⁾ Entnommen J. Heyrovsky, Polarographie. In W. Böttger: Physikal. Methoden der analyt. Chemie, 2. Teil, S. 260—322. Leipzig 1936.

Saure Ferrosalzlösungen, die völlig frei sind von Ferri-salz, liefern bis zur Abscheidung des Eisens bei $-1,3$ V glatte Kurven. Der Bereich von 0 bis $-1,3$ V stände demnach für die Stufen solcher Legierungsbestandteile, die bei einer positiveren Spannung als $-1,3$ V reduziert werden, zur Verfügung. Al^{+++} , Mn^{++} und Cr^{+++} scheiden von vornherein wegen ihrer negativeren Abscheidungsspannung aus (Tab. 1), ebenso Co^{++} , da der Unterschied der Abscheidungsspannungen von Fe^{++} und Co^{++} zu gering ist. Die Reduktionsstufen von Vanadin, Titan und dreiwertigem Chrom in saurer Lösung fallen zusammen. Da eine oxydierende Behandlung bei der Lösung der Stähle unerlässlich ist, müßte eine quantitative Reduktion des dreiwertigen Eisens mit einem nicht an der Tropfelektrode reduzierbaren Stoff vorgenommen werden, und selbst dann sind die Aussichten für brauchbare quantitative Bestimmungen neben Eisen nicht groß.

Erfolgreiche Aussichten bietet die polarographische Methode für die Stahlanalyse nach vorheriger Abtrennung des Eisens.

Die gleichzeitige Bestimmung von Kupfer und Nickel in Stählen (Ammoniaktrennung).

Eine quantitative Fällung des dreiwertigen Eisens erzielt man mit Ammoniumhydroxydlösung sowohl in der Kälte als auch in der Hitze. Diese Möglichkeit der einfachen Fällung des Eisens, verbunden mit dem Befund, daß Kupfer, Nickel und Kobalt in ammoniakalischer Lösung bei der polarographischen Untersuchung deutliche Stufen ergeben, wiesen auf den für die quantitative Bestimmung von Kupfer, Nickel und Kobalt in Stählen einzuschlagenden Weg hin.



ohne NH_4Cl 0,1 g NH_4Cl 1 g NH_4Cl 2 g NH_4Cl 3 g NH_4Cl

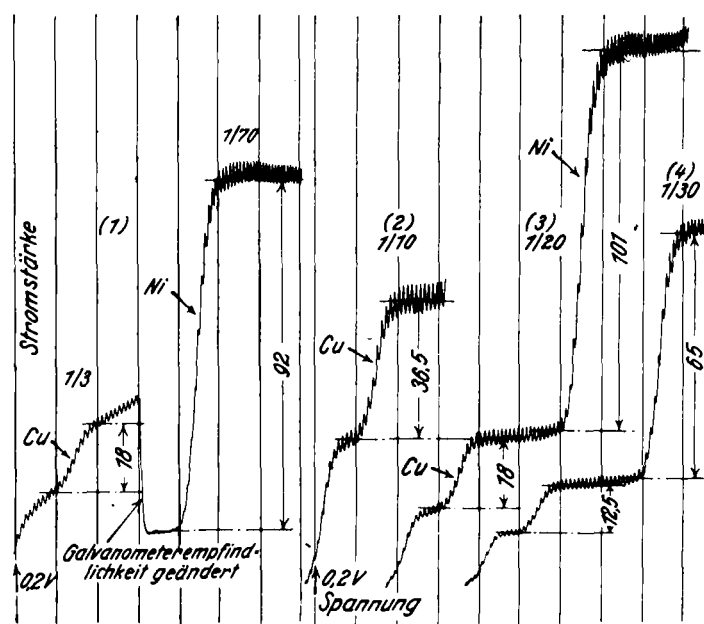
Abb. 3. Einfluß von Ammonchlorid auf die Stufenform ammoniakalischer Kupferchloridlösungen.
(10 cm^3 2 n- NH_4OH + 5 cm^3 $\frac{1}{100}$ CuCl_2
in 2 n- NH_4OH + 1 Tr. 0,5% Leimlösung; $E = \frac{1}{80}$.)

Das Kurvenbild einer ammoniakalischen, ammonsalzhaltigen Kupfersalzlösung zeigt zwei gleich große Stufen bei etwa $-0,34$ und bei $-0,54$ V (Abb. 3). Die erste Stufe entspricht der Reduktion des zweiwertigen Kupfers zum einwertigen, die zweite Stufe der Abscheidung des einwertigen Kupfers. Um eine Auswertung der Stufen für die quantitative Bestimmung des Kupfers vornehmen zu können, müssen die Lösungen die gleiche Konzentration und Zusammensetzung hinsichtlich der Fremdelektrolyte haben. Zur Gleichhaltung der Ammonchlorid- und Ammoniakkonzentration in den Filtraten der Eisenfällung wurde dafür Sorge getragen, daß die zu neutralisierenden Eisen-Kupferchlorid-Lösungen bzw. Stahllösungen soweit wie möglich den gleichen Säuregehalt hatten. Angewandt wurden Lösungen von 0,1 g Eisen- bzw. 0,1 g Stahleinwaage.

Die Untersuchungen haben ergeben, daß unterhalb einer Konzentration von 0,02 g Kupfer je Liter, oder umgerechnet auf 0,1 g Stahleinwaage in 50 cm^3 , unter 1% Cu die Stufenhöhe sich nicht streng im Verhältnis der Konzentration ändert. Zur Ermittlung der Kupfergehalte unter 1% in Stählen wurde deshalb eine Eichkurve gezeichnet (Abb. 4). Zur Festlegung der Eichkurve wurden Kupfer-Eisen-Lösungen untersucht. Die Benutzung der Eichkurve hat sich für die Bestimmung von Kupfer in Stählen sehr gut bewährt, wie die in die Zeichnung eingetragenen, polarographisch bestimmten Stufenhöhen für die chemisch untersuchten Stähle zeigen.

Bei Kupfergehalten oberhalb 1% ist die geradlinige Beziehung zwischen Konzentration und Stufenhöhe gewahrt, so daß hier die Berechnung der Kupfergehalte aus den Stufenhöhen mit einem bei der Untersuchung von Eisen-Kupfer-Lösungen ermittelten „Faktor“ vorgenommen werden kann.

Von jeder Lösung wurden 3 Kurven mit verschiedener Galvanometerempfindlichkeit aufgenommen, die Stufenhöhe gemessen, diese umgerechnet auf eine einheitliche Empfindlichkeit, entweder auf $E = \frac{1}{1}$, $\frac{1}{10}$ oder $\frac{1}{100}$, und der Mittelwert gebildet. Dadurch wird der Einfluß der Galvanometerempfindlichkeit soweit wie möglich ausgeschaltet.



Stahl Nr. 38 mit 0,11% Cu u. 12,2% Ni. Stahl Nr. 42 mit 4,93% Cu u. 14,5% Ni
(0,02637 g/50 cm^3).

Abb. 5. Gleichzeitige Bestimmung von Kupfer und Nickel in Stählen (Ammoniaktrennung).

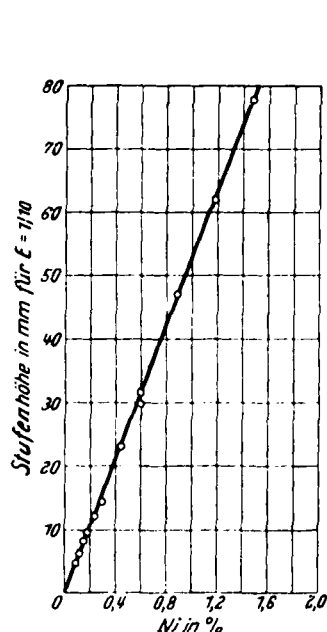
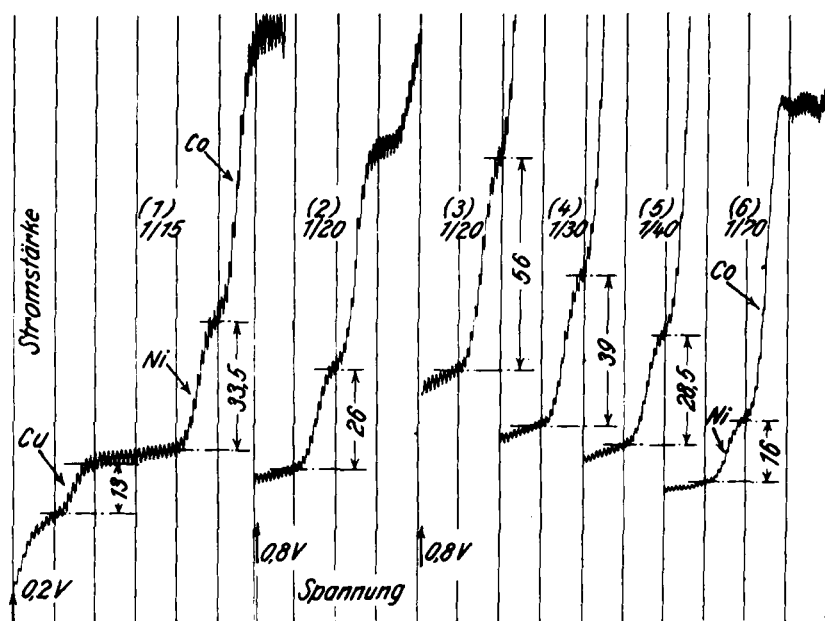


Abb. 6. Bestimmung von Nickel neben Eisen (Ammoniaktrennung).



Stahl Nr. 53 mit 0,62% Cu, 0,95% Ni u. 3,00% Co. Stahl Nr. 54 mit 2,03% Ni u. 15,3% Co.

Abb. 7. Nickelbestimmung in Kobaltstählen (Ammoniaktrennung).

In ammoniakalischer, ammonchloridhaltiger Lösung erfolgt die Abscheidung des zweiwertigen Nickels bei $-1,1$ V, so daß die gleichzeitige Bestimmung von Kupfer und Nickel aus einem Polarogramm möglich ist (Abb. 5). Wichtig ist die völlige Entfernung des Luftsauerstoffs, da die Nickelstufe mit der Sauerstoffstufe zusammenfällt. Die Stufenhöhe ändert sich von 0,1% Ni an aufwärts verhältnismäßig mit der Nickelkonzentration (Abb. 6), so daß zur Berechnung der Nickelgehalte in Stählen nur ein „Faktor“ ermittelt zu werden braucht und eine Eichkurve sich erübrigt.

Wie verhalten sich nun die anderen Legierungsbestandteile der Stähle und vor allem Kobalt bei dem Verfahren der Ammoniaktrennung? Silicium, Mangan, Chrom, Vanadin, Molybdän, Wolfram, Aluminium u. a. werden entweder mitgefällt oder aber liefern keine Stufen, stören somit nicht. Lediglich Kobalt liefert eine Stufe bei $-1,3$ V, die also 0,2 V hinter der Nickelstufe liegt, so daß kleine Mengen Nickel neben Kobalt in Kobaltstählen bestimmt werden können. Die Kobaltstufe selbst ist für eine quantitative Auswertung ungeeignet, weil stets ein Teil des Kobalts bei der Eisenfällung mitgefällt wird. Die Polarogramme zweier Kobaltstahllösungen sind in Abb. 7 dargestellt; sie lassen deutlich die gute Trennung und Ausbildung der Nickel- und Kobaltstufe erkennen.

Arbeitsvorschrift.

0,1 g Stahl löst man in einem 50 cm³-Becherglas in 3 bis 5 cm³ Salzsäure (1 : 1), oxydiert nach dem Lösen mit wenigen Tropfen konzentrierter Salpetersäure und dampft zur Trockne ein. Die völlig trockene Probe wird mit genau 1 cm³ Salzsäure (1 : 1) und 1 Tropfen konzentrierter Salpetersäure durch schwaches Erwärmen gelöst. Ohne den Niederschlag von Kiesel- oder Wolframsäure zu entfernen, spült man die Stahl-Lösung mit wenig Wasser in ein 50 cm³-Meßkölbchen und füllt bis zur vorher angebrachten 10 cm³-Marke mit Wasser auf. In zwei Anteilen gießt man zur Fällung des Eisens 20 bis 25 cm³ der ammonchloridhaltigen, zweifach normalen Ammoniaklösung in der Kälte unter kräftigem Schütteln zu. Nach Zusatz von 5 Tropfen Leimlösung zur Unterdrückung des „Maximums“³⁾, füllt man mit dem Fällungsmittel auf 50 cm³ auf. Die Lösung wird durch ein Faltenfilter filtriert und ein Anteil des Filtrates nach der Befreiung von Luftsauerstoff polarographisch untersucht.

Das oben beschriebene Verfahren gestattet ferner noch eine schnelle, qualitative Prüfung auf Kupfer, Nickel und Kobalt in kleinsten Stahlmengen. Einige Stahlspäne löst man im Reagensglas mit wenig Salzsäure, oxydiert mit Salpetersäure und fällt das Eisen mit Ammoniumhydroxyd-Lösung. Dann setzt man Leimlösung zu, filtriert, leitet durch das Filtrat kurze Zeit Stickstoff und prüft mit dem Polarographen. Dazu ist es nicht notwendig, eine Kurve photographisch aufzunehmen, vielmehr kann man aus der

Tabelle 2.
Analysen der untersuchten Stähle.

Lfd. Nr.	Stahl	C	Si	Mn	P	S	Cr	V	Mo	W	Cu		Ni			Co	
		%	%	%	%	%	%	%	%	%	chem.	polar.	chem.	polarographisch NH ₄ - Trennung	BaCO ₃ - Trennung	chem.	polar.
		%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
1	7	0,0	0,02	0,0	0,002	0,044	—	—	—	—	0,07	0,06	—	—	—	—	—
2	49	0,50	0,27	0,83	0,016	0,022	—	—	—	—	1,49	1,50	—	—	—	—	—
3	51	0,39	0,23	0,77	0,016	0,022	—	—	—	—	3,76	3,80	—	—	—	—	—
4	43	0,39	0,31	0,54	0,013	0,008	1,25	—	0,53	—	0,16	0,16	4,13	4,10	4,12	—	—
5	45	0,11	0,11	0,60	0,027	0,018	0,06	0,03	0,02	—	0,11	0,09	4,68	4,65	—	—	—
6	42	0,28	0,09	0,58	0,004	0,015	—	—	—	—	4,93	4,95	14,5	14,5	14,2	—	—
7	38	Spur	Spur	0,08	0,007	0,012	Spur	Spur	Spur	—	—	—	12,2	12,2	12,15	—	—
8	34	Spur	Spur	0,03	n. b.	n. b.	—	—	—	—	—	—	25,9	25,95	25,85	—	—
9	53	0,44	0,55	0,26	0,005	0,010	2,62	4,86	2,08	18,7	0,62	0,64	0,95	0,94	0,97	3,00	2,99
10	59	0,75	0,40	0,33	0,005	0,046	4,89	1,67	—	18,0	—	—	0,34	—	0,39	5,31	5,32
11	60	0,79	0,39	0,26	0,006	0,024	4,11	1,57	—	18,50	—	—	0,16	—	0,24	10,4	10,35
12	54	0,87	2,89	0,60	0,011	0,038	7,45	—	1,45	—	—	—	2,03	2,08	2,09	15,3	15,5
13	61	0,72	0,15	0,21	0,019	0,035	5,30	—	1,16	4,66	—	0,09	—	—	—	37,4	37,2

Beobachtung des Lichtzeigers des Spiegelgalvanometers das Auftreten von „Stufen“ gut erkennen.

Die polarographisch gewonnenen Ergebnisse stimmen gut mit denen der chemischen Analyse überein, gänzlich unabhängig von der Zusammensetzung der Stähle (Tab. 2).

Die gleichzeitige Bestimmung von Nickel und Kobalt in Stählen (Bariumcarbonattrennung).

Für eine günstige, getrennte Lage der Nickel- und Kobaltstufe im Polarogramm erwies sich als geeignetes Verfahren die Fällung des Eisens aus schwach saurer, ammonchloridhaltiger Lösung mit einer Bariumcarbonataufschlammung. Nickel wird aus dem Filtrat bei $-0,95$ V,

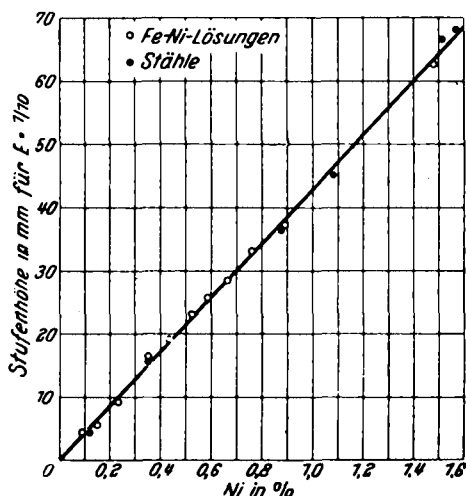


Abb. 8. Bestimmung von Nickel neben Eisen (Bariumcarbonattrennung).

Kobalt bei $-1,25$ V und das in Lösung gegangene Barium erst bei $-1,94$ V abgeschieden. Auch bei diesem Verfahren muß für die quantitative Bestimmung die Fremdelektrolytkonzentration in allen Filtraten gleichgehalten werden. Um die Bariumcarbonattrennung auf ihre Zuverlässigkeit hinsichtlich der quantitativen Nickel- bzw. Kobaltbestimmung zu prüfen, wurden zunächst Eisen-Nickel- bzw. Eisen-Kobalt-Lösungen untersucht. Von $0,1\%$ Ni bzw. $0,1\%$ Co an sind die Stufenhöhen verhältnismäßig den Konzentrationen (Abb. 8).

Nach diesem Bariumcarbonatverfahren sind zahlreiche Stähle der verschiedensten Zusammensetzung mit gutem Erfolg untersucht worden, einige davon finden sich in Tab. 2. In Abb. 9 sind die Kurven der Kobaltstähle Nr. 22 und Nr. 64 mit $0,98\%$ und $35,4\%$ Co und des Kobalt-Nickel-Stahles Nr. 53 mit $0,95\%$ Ni und $3,00\%$ Co dargestellt. Die Stufen des Kobalts und des Nickels sind auch hier deutlich ausgeprägt und gut meßbar.

Arbeitsvorschrift.

$0,1$ g Stahl werden wie bei der Kupfer-Nickel-Bestimmung gelöst und in ein 50 cm³-Meßkölbchen übergeführt. Nach Zugabe von 10 cm³ Ammonchloridlösung (200 g NH_4Cl auf 1000 cm³ Wasser) setzt man langsam 10 cm³ Bariumcarbonataufschlammung (250 g BaCO_3 + 1000 cm³ Wasser) unter kräftigem Schwenken der Lösung zu, gibt 5 Tropfen Leimlösung in das Meßkölbchen und füllt mit Wasser auf. Ein Anteil der filtrierten Lösung wird im Stickstoffstrom vom Sauerstoff befreit und polarographisch untersucht.

Die Bestimmung von Spuren Kupfer und Nickel in technischen Eisensorten.

Nicht nur für die normale Stahlanalyse bietet das polarographische Verfahren Vorteile, sondern es eignet sich auch für die Lösung von Sonderaufgaben, wie z. B. die

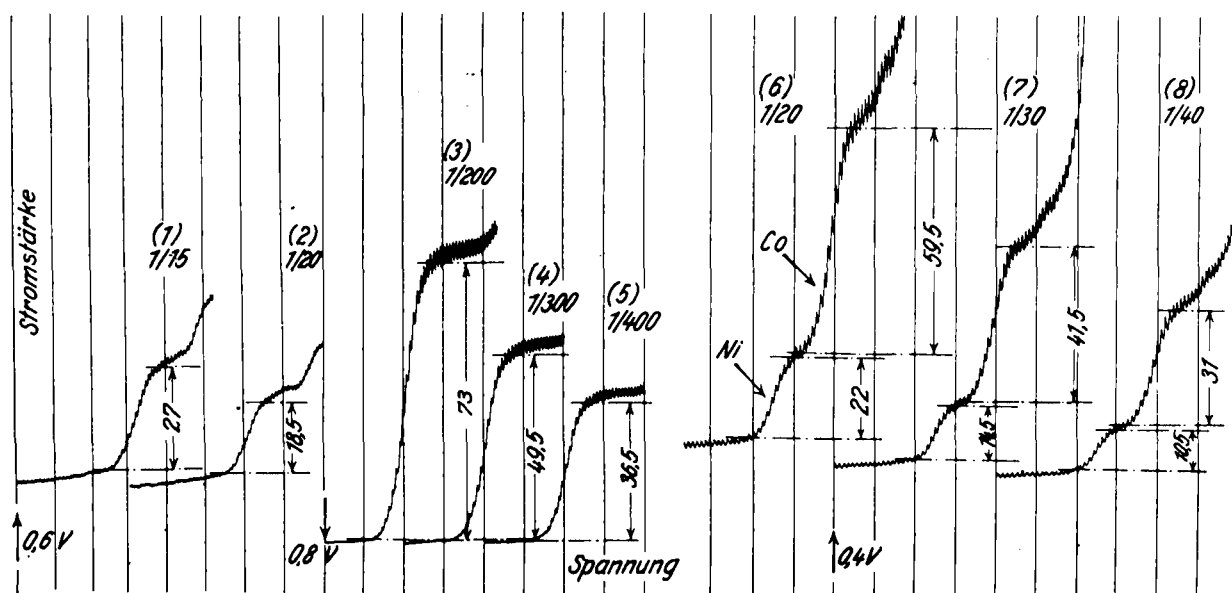
Tabelle 3.

Bestimmung von Spuren Kupfer und Nickel in technischen Eisensorten.

Elektrolyteisen: $0,018\%$ C, $< 0,01\%$ Si, $< 0,0005\%$ Mn, $0,025\%$ Cu, $0,0\%$ Ni.

Carbonyleisen (Blech): $0,015\%$ C, $< 0,01\%$ Si, $< 0,0005\%$ Mn, $0,003\%$ Cu, $0,03\%$ Ni.

Ver- such Nr.	Eisenlösung	Cu gefunden %	Ni gefunden NH_3 - Trennung %	BaCO_3 - Trennung %
Elektrolyteisen				
1	1 g/25 cm ³ , nicht ausgeäthert	0,028	n. b.	n. b.
2	10 g ausgeäthert, 2 g/50 cm ³	0,009	0,0015	n. b.
3	20 g ausgeäthert, 4 g/50 cm ³	0,019	0,0013	0,0018
Carbonyleisen (Blech)				
4	1 g/25 cm ³ , nicht ausgeäthert	0,002	0,026	n. b.
5	10 g ausgeäthert, 2 g/50 cm ³	0,001	0,029	0,033
6	20 g ausgeäthert, 4 g/50 cm ³	n. b.	0,028	0,032
Carbonyleisen (Pulver)				
7	1 g/25 cm ³ , nicht ausgeäthert	0,001	0,0084	n. b.
8	10 g ausgeäthert, 2 g/50 cm ³	n. b.	0,0088	0,012
9	20 g ausgeäthert, 4 g/50 cm ³	n. b.	0,0079	0,010



Stahl Nr. 22 mit $0,98\%$ Co.

Stahl Nr. 64 mit $35,4\%$ Co.

Stahl Nr. 53 mit $0,95\%$ Ni und $3,00\%$ Co.

Abb. 9. Polarogramme von Kobaltstählen (Bariumcarbonattrennung).

Bestimmung von Kupfer und Nickel in technischen Eisensorten mit weniger als 0,05% Cu und Ni. Der übliche Weg der chemischen Bestimmung, nach dem Ausäthern von 10 bis 20 g Eisen, ist umständlich und zeitraubend. Polarographisch wurde die Bestimmung nach dem etwas geänderten Ammoniakverfahren in 1 g gelöstem Eisen, auf 25 cm³, mit befriedigendem Erfolg durchgeführt (Tab. 3).

Schlußfolgerung.

Wenn auch das zunächst angestrebte Ziel der Bestimmung von Eisenbegleitern in Stählen in Gegenwart des großen Eisenüberschusses nicht erreicht werden konnte, so bieten die ausgearbeiteten Verfahren doch den Vorteil einer einfachen Arbeitsweise, die für alle Stähle gilt, gleichgültig, wie deren Zusammensetzung auch sei. Bei unlegierten und legierten Stählen, z. T. mit 18% W, sind die Verfahren der Ammoniak- oder Bariumcarbonattrennung ohne vorhergehende Filtration der Stahllösungen mit der gleichen Einfachheit der Durchführung und der gleichen Genauigkeit der Ergebnisse angewandt worden (Tab. 2).

Sowohl beim Verfahren der Ammoniaktrennung wie auch bei der Bariumcarbonattrennung ist die Zeitersparnis bei der Bestimmung von Kupfer, Nickel und Kobalt gegen-

über den üblichen Bestimmungsverfahren beträchtlich, besonders bei Reihenuntersuchungen, so daß die Zeit des Durchleitens von Stickstoff und des Entwickelns des photographischen Papiers nicht ins Gewicht fällt. Zudem sind die kleinen Stahleinwaagen von 0,1 g im allgemeinen sehr schnell gelöst. Für Betriebsanalysen läßt sich bei geeigneter Stufenform die Stufenhöhe aus der Beobachtung des Lichtzeigers auf einer Meßplatte mit genügender Genauigkeit ablesen und somit ein weiterer Zeitgewinn erzielen. Nicht unwesentlich für die Beurteilung des polarographischen Verfahrens wird für den Betriebschemiker die Einsparung an Säuren und Chemikalien sein. Die Durchführung der polarographischen Aufnahmen ist so einfach zu handhaben, daß nach Anleitung jeder Laborant dazu imstande ist.

Erwägt man Vor- und Nachteile bei der Anwendung des Polarographen zur qualitativen und quantitativen Stahlanalyse, so ist die Frage nach der Brauchbarkeit und Verwendungsmöglichkeit des Polarographen im Eisenhüttenlaboratorium zu bejahen. Allerdings bedarf es noch der Ausarbeitung weiterer Arbeitsvorschriften, um den Anwendungsbereich für das Eisenhüttenlaboratorium lohnend zu erweitern. [A. 31.]

Über den Aufschluß von Ferrophosphor (Auszug¹⁾)

Von Prof. Dr. F. A. HENGLEIN und Dr. K. STOECKERT

Mitteilung aus dem Institut für Chemische Technik der Technischen Hochschule Karlsruhe

Eingeg. 12. März 1937

Unter Ferrophosphor versteht man die legierungsartigen Verbindungen von Eisen mit Phosphor, welche bei der Herstellung von elementarem Phosphor als unvermeidliches Nebenprodukt anfallen. Die Verwendungsmöglichkeiten sind in den einzelnen Ländern verschieden; ein Teil geht in die Eisenhüttenindustrie, da man gefunden hat, daß ein geringer Phosphorzusatz Stahlblöcke bei tieferer Temperatur walzbar und Gußeisen dünnflüssiger, also leichter gießbar macht. Der größte Teil wandert in die Thomasstahlfabrikation, wo der Phosphor im Konverter oxydiert wird und in die Schlacke geht, so daß er dann als Thomasmehl, in dem der Phosphor verhältnismäßig geringen Wert hat, in den Handel kommt. Neuerdings, etwa von 1928 ab, sucht man daher das „Zwischenprodukt“ Ferrophosphor durch geeignete chemische Behandlung zu wertvolleren Stoffen, hauptsächlich Trialkaliphosphaten, weiter zu veredeln. Es ist klar, daß jeder Aufschluß des Ferrophosphors zunächst auf einer Überführung der beiden Bestandteile in höhere Wertigkeitsstufen beruhen muß. Als Oxydationsmittel können Schwefel, Chlor und Sauerstoff dienen, die als Elemente (O₂ bevorzugt in Form von Luft) in Anwendung gebracht werden können. Es kommen auch Verbindungen in Frage, die leicht Schwefel (z. B. Pyrit), Schwefel und Chlor (z. B. Schwefelchlorür) oder Sauerstoff (z. B. Wasser) abgeben.

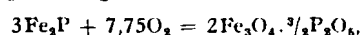
In der vorliegenden Arbeit wurde versucht, einige wichtige Aufschlußmethoden quantitativ nach verschiedenen

Seiten hin durchzuarbeiten, um für jede die Bedingungen des wirtschaftlichsten Arbeitens festzulegen; daneben sollten auch Wege für neue, bisher unberücksichtigte oder ganz unbekannte Aufschlußarten aufgezeigt werden.

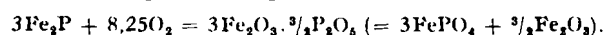
Als Ausgangsstoff wurde ein technisches Phosphoreisen (Riedel-de Haën) gewählt von der Zusammensetzung 25,23% P; 73,31% Fe; 0,51% Mn; 0,23% Si; es wurde in einer Porzellan-Kugelmühle zerkleinert, bis es vollständig durch ein Sieb Nr. 100 ging (DIN 1171, 10000 Maschen je Quadratcentimeter, höchste Maschenweite 0,06 mm). Es werden hier lediglich die Ergebnisse mitgeteilt. Versuchsanordnungen und Versuchszahlen sind ausführlich in der Originalarbeit (s. Beiheft) angegeben.

Bei der Oxydation durch Luft-Sauerstoff, die bei etwa 300° einsetzt und mit steigender Temperatur immer vollständiger verläuft, bis etwa bei 1200° ein Grenzwert erreicht ist, tritt bei 1000° ein ausgeprägtes Umsatzminimum auf. Es handelt sich hierbei um eine Bedeckungserscheinung, d. h. das Auftreten einer Oberflächenschicht, die die Diffusion des Sauerstoffs zu dem noch nicht oxydierten Ferrophosphor erschwert, die sich aber nur ausbilden kann, wenn rasch auf 950–1050° erhitzt wird. Dieses Temperaturgebiet ist darum zu vermeiden. Beginnt das bedeckende Reaktionsprodukt, basisches Eisenphosphat, zu schmelzen, so bricht die Schicht zusammen, O₂ kann wieder an den Ferrophosphor herandiffundieren, und der Umsatz steigt rasch auf hohe Werte.

Nach der Gewichtszunahme bei 1250° läßt sich folgende Reaktionsgleichung aufstellen:



bzw. bei niedrigeren Temperaturen:



Das Eisen wird also zunächst zum dreiwertigen Zustand oxydiert und geht gegen 1300° in Magnetit über, d. h. $\frac{1}{3}$ des

¹⁾ Die ausführliche Arbeit erscheint als „Beiheft zu den Zeitschriften des Vereins Deutscher Chemiker Nr. 27“ und hat einen Umfang von 24 Seiten, einschl. zahlreicher Tabellen und 25 Abbildungen. Bei Vorausbestellung bis zum 25. Juni 1937 Sonderpreis von RM. 2,70 statt RM. 3,60. Zu beziehen durch den Verlag Chemie, Berlin W 35, Corneliusstr. 3. — Bestellschein im Anzeigenteil.