

Mikroanalytische Forschungen in der Metallkunde*)

Von Doz. Dr. M. Nießner, T. H. Wien

Die hüttenmännisch gewonnenen Metalle und Legierungen enthalten infolge der technischen Gewinnungsverfahren immer kleine Mengen von Elementen, die gewöhnlich als Verunreinigungen oder Fremdstoffe bezeichnet werden. Die in Frage stehenden Mengen sind oft so klein (0,001 bis 0,1%), daß sie in manchen Fällen einer Auffindung und Bestimmung zunächst entgehen; erst die auftretenden und feststellbaren Eigenschaftsänderungen oder ein unterschiedliches technologisches Verhalten lassen auf ihre Anwesenheit schließen.

Für die qualitative und quantitative Erfassung dieser kleinen Mengen bietet sich neben den üblichen metallographischen und spektralanalytischen Verfahren in der Heranziehung mikroanalytischer Verfahren eine aussichtsreiche Möglichkeit, welche durch Kombination mit metallographischen Untersuchungsverfahren der metallkundlichen Forschung weitere neue Wege eröffnen.

Untersuchungen in dieser Richtung zeigten, daß bei Beachtung einer zweckdienlichen Untersuchungstechnik mikroanalytische Nachweise in folgenden Fällen verwendet werden können:

1. Zur qualitativen und quantitativen Bestimmung kleiner und kleinster Mengen von Elementen in Gegenwart großer Mengen anderer Metalle.
2. Für die Bestimmung

*) Nach einem Vortrag im Bezirksverein Groß-Berlin und Mark des VDCh am 24. April 1939.

der chemischen Beschaffenheit eines im Grundmetall ungelösten Stoffes, bei gleichzeitiger Feststellung seiner örtlichen Verteilung.

3. Zur Ermittlung der chemischen Beschaffenheit von Gefügebestandteilen oder Einschlüssen, ohne Rücksichtnahme auf ihre Verteilung.
4. Zum Studium von Ätz- und Korrosionsvorgängen.

Der qualitative Nachweis von gelösten und daher gleichmäßig verteilten kleinen Elementmengen erfolgt nach den Verfahren der Spurensuche bzw. Tüpfelanalyse. Diese kann so ausgeführt werden, daß in einigen Tropfen der Probelösung (Probegut etwa einige Milligramm) mit Hilfe der entsprechenden Mikroreaktionen ein Nachweis geführt wird. Eine andere Art der Ausführung besteht darin, daß auf die Oberfläche des zu untersuchenden Werkstoffes ein Tropfen verdünnter Säure oder Lauge zur Lösung des Metall aufgebracht wird. Nach einiger Zeit der Einwirkung wird der Tropfen mittels Fließpapier aufgesaugt und an dieser Stelle am Papier mit dem entsprechenden Reagens getüpfelt. Diese Art eines Nachweises verbindet gleichzeitig den Vorteil, daß ein dokumentarischer Beweis über die An- oder Abwesenheit eines Elementes vorliegt. Diese Verfahren haben sich besonders im Betriebe, im Falle von Werkstoffverwechslungen, sehr gut bewährt.

In Tab. 1 ist eine Reihe derartig gebräuchlicher Mikroreaktionen mit ihren Erfassungsgrenzen zusammengestellt.

Tabelle 1. Spezifische Tüpfelreaktionen.

Nachzuweisendes Metall	Reagens	Reaktion	Erfassungsgrenze	Grenzkonzentration	Anmerkung
Silber	p-Dimethyl-aminobenzylidenrhodanin	Rotvioletter Niederschlag	0,02 γ	1:2500000	
Blei	Dithizon	Ziegelrotes Bleisalz in CCl_4 löslich	0,04 γ	1:1250000	
Kupfer	Rubeanwasserstoffsäure	Blauschwarzer Niederschlag	0,01 γ	1:1250000	
Cadmium	Natriumselenid	Roter Niederschlag	—	—	
Wismut	Alkalistannit und Bleisalz	Abscheidung von metall. Blei	0,01 γ	1:5000000	
Arsen	Zinnchlorür in konz. HCl	Abscheidung von As	1 γ	1:50000	
Zinn	Flammenfärbung	—	0,03 γ	1:1600000	
Molybdän	Kaliumxanthogenat	Rotfärbung	0,04 γ	1:1250000	
Wolfram	Zinnchlorür	Blauer Niederschlag	4 γ	1:500000	
Vanadin	8-Oxychinolin	Rotviolette Färbung in Chloroform	0,1 γ	1:500000	Mo, W, Ti, Fe müssen entfernt werden.
Palladium	p-Dimethylamino-benzylidenrhodanin	Violetter Niederschlag	0,004 γ	1:4000000	0,02% Pd in Au, 0,01% Pd in Ag.
Gold	Benzidin	Blaufärbung	0,02 γ	1:500000	—
Kobalt	α-Nitroso-β-naphthol	Rotbrauner Niederschlag	0,05 γ	1:1000000	Störung durch Cu, Fe ausschaltbar. 0,05% Co in Fe und Cu.
Nickel	Dimethylglyoxim	Roter Niederschlag	0,015 γ	1:300000	Störung durch Fe" ausschaltbar. 0,05% Ni in Co.
Eisen	α-α'-Dipyridyl	Rotfärbung	0,03 γ	1:300000	Bei Anwesenheit von Zn, Cd, Cu viel Reagens erforderlich.
Chrom	Diphenylcarbazid	Violettfärbung	0,8 γ	1:200000	Störung durch Mo, Hg ausschaltbar.
Mangan	Benzidin	Blaufärbung	0,15 γ	1:300000	—
Zink	Kaliumferrocyanid und Diäthylanilin	Brauner Niederschlag	0,2 γ	—	—
Aluminium	Morin	Grüne Fluoreszenz im U. V. Licht	0,005 γ	1:10000000	—
Zirkon	β-Nitroso-α-naphthol	Rotter Niederschlag	0,2 γ	1:250000	—
Magnesium	p-Nitrobenzol-azo-α-naphthol	Umfärbung des Reagens in Blauviolett	0,2 γ	1:260000	0,01% Mg in Cu, Fe, Cr, Al.

Für die quantitative Erfassung kleiner Mengen werden die üblichen mikroanalytischen Trennungsverfahren verwendet. Diese erfuhren in den letzten Jahren durch eine Kombination mit photometrischen und colorimetrischen Verfahren eine Weiterentwicklung; so wurden mikroanalytische Schnellverfahren, z. B. zur Bestimmung von P, Cr und Al im Stahl für die Zwecke des Eisenhüttenlaboratoriums, von P. Klinger und W. Koch¹⁾, ausgearbeitet.

Im Falle der quantitativen Erfassung kleinsten Mengen eines Stoffes neben großen Mengen eines oder mehrerer Stoffe ist die Anwendung einer besonderen, von den üblichen Trennungsverfahren abweichenden Methodik erforderlich. Diese wird damit begründet, daß die spurenhaften Beimengungen, besonders wenn sie mit dem Metall oder der Legierung eine feste Lösung bilden, nicht unmittelbar isoliert werden können. In solchen Fällen führt, wie E. Reichel²⁾ zeigte, ein Verfahren der Spurenkonzentration zum Ziele. Diese Konzentration beruht auf der Möglichkeit der Mitfällung der Spur mit einem in der Probelösung schon vorhandenen oder absichtlich zugesetzten Stoff, der als „Spurenträger“ oder „Spurenfänger“ bezeichnet wird. Die Art der Mitfällung einer Spur kann auf verschiedene Weise erfolgen:

1. Die Spur wird mit Hilfe eines Spurenträgers in Form schwerlöslicher Mischkristalle gefällt.
2. Die Spur wird mit einem Spurenträger als Adsorptionsverbindung gefällt.
3. Die Spur wird durch Legierungsbildung konzentriert, wie dies z. B. bei den dokimastischen Verfahren der Bestimmung von Au und Ag angewendet wird.

Nachdem die Spuren angereichert sind, folgt die Trennung der Spur vom Spurenträger mit den üblichen Mikroverfahren.

Ein besonderes Anwendungsgebiet der quantitativen Mikroanalyse stellt die Analyse isolierter Schlackeneinschlüsse dar. Die meist geringen Schlackenmengen können, nachdem sie aus dem Grundmetall durch entsprechende Auflösungsverfahren, z. B. elektrolytisch, isoliert sind, durch mikroanalytische Verfahren sowohl qualitativ, als auch quantitativ genau bestimmt werden. C. Benedicks u. H. Alber³⁾ sowie P. Klinger u. W. Koch⁴⁾ berichten über solche Untersuchungen.

Für verschiedene metallkundliche Fragen ist es von Wichtigkeit, über die Verteilung eines gelösten Elementes bzw. Metalles Aufschluß zu bekommen, u. zw. über einen größeren Untersuchungsbereich; durch die Entnahme von Proben an den verschiedensten Stellen des Werkstoffes ist es möglich, mikroanalytisch Konzentrationsunterschiede aufzufinden. Untersuchungen dieser Art klären z. B. den Vorgang der Zunderbildung, ferner konnte die Eindringtiefe von Stickstoff in Stahl (bei der Stickstoffhärtung) ermittelt werden.

Die Bestimmung der chemischen Beschaffenheit eines ungelösten Stoffes bei gleichzeitiger Feststellung seiner örtlichen Verteilung kann ebenfalls auf mikroanalytischem Wege geschehen.

Ein chemisch-analytisches Verfahren, welches diese Bedingungen erfüllt, kann naturgemäß nur ein Oberflächenuntersuchungsverfahren sein; es wird dabei ein Abdruckbild von dem nachzuweisenden Stoff bzw. Einschluß hergestellt.

Dieses Verfahren besteht im Prinzip darin, daß z. B. auf Gelatinepapier, welches mit einem für das nachzuweisende Element spezifischen Reagens beladen ist, auf die zu untersuchende, vorher fein geschliffene Oberfläche aufgepreßt wird. Das nachzuweisende Element tritt zunächst mit dem Reagens

in Wechselwirkung; die sich ausbildenden, meist farbigen Reaktionsergebnisse verbleiben am Gelatinepapier fixiert und geben in ihrer Gesamtheit ein Abdruckbild, das sowohl spiegelbildlich die örtliche Verteilung, als auch die chemische Beschaffenheit des nachzuweisenden Stoffes oder des Einschlusses erkennen läßt.

In jenen Fällen, wo zunächst keine Reaktion zwischen Einschluß und dem am Papier befindlichen Reagens zu erzielen ist, wird das Gelatinepapier vorerst zweckmäßig mit einem entsprechenden Lösungsmittel versehen und auf das Prüfstück aufgebracht. Durch das Lösungsmittel wird das nachzuweisende Element zunächst auf das Papier übertragen, auf welchem nach erfolgter Abnahme mit geeigneten Reagenslösungen der Nachweis geführt werden kann. Dieses Verfahren kann als Entwicklungsverfahren bezeichnet werden.

Der Anwendungsbereich dieser Verfahren ist durch die Größe der Einschlüsse begrenzt und reicht etwa bis zu einer Einschlußgröße von 0,03 mm linearer Ausdehnung. Bei der Herstellung des Abdruckbildes tritt eine unwesentliche Vergrößerung in der bildlichen Wiedergabe des Einschlusses auf, die durch die Diffusion der Reaktionsergebnisse in der Gelatineschicht bedingt ist; dadurch werden auch sehr kleine Einschlüsse im Abdruckbild sichtbar.

Der Nachweis der örtlichen Verteilung eisenoxydischer Einschlüsse in Eisen und Stahl erfolgt durch Bildung von Berlinerblau⁵⁾.

Das Gelatinepapier wird mit verd. Salzsäure getränkt, feucht auf die geschliffene Oberfläche des zu prüfenden Metallstückes luftblasenfrei aufgepreßt und auf dieser 10—15 sec belassen. Nach dem Abheben wird es in eine 2%ige Kaliumferrocyanidlösung gebracht.

Während die Grundmasse eine gleichmäßige, hellblaue Farbe zeigt, entwickeln sich an allen jenen Stellen, wo Einschlüsse vorhanden waren, dunkelblaue Abdruckbilder, da es unter den gegebenen Versuchsbedingungen (Adsorptionsverhältnisse von Gelatine an metallischen und nichtmetallischen Oberflächen) zu einem bevorzugten Inlösungsgehen des Eisenoxydes im Einschluß kommt.

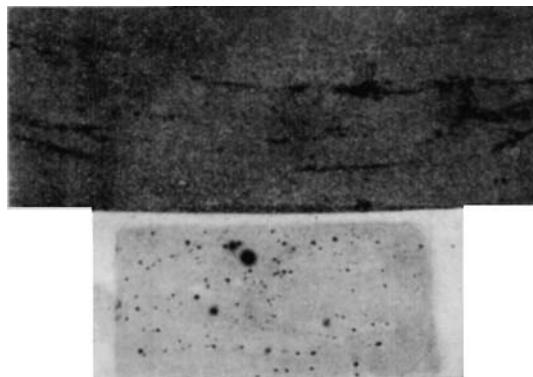


Abb. 1. Natürl. Größe.

Abb. 1 zeigt in natürlicher Größe ein solches Abdruckbild; im oberen Bilde erkennt man deutlich die zeilenförmige Anordnung der Einschlüsse, während das untere eine punktförmige, ungleichmäßige Verteilung und auch ungleiche Größe der Einschlüsse erkennen läßt. (Nach J. Dienbauer⁶⁾ wirkt ein Zusatz von 15% NaCl zur Salzsäure auf die Diffusion des Berlinerblaus in die Gelatineschicht hemmend, so daß die Abdruckbilder schärfer als ohne NaCl-Zusatz in Erscheinung treten⁷⁾).

Eine vergleichende Untersuchung mit dem Metallmikroskop bestätigt die Ergebnisse des Abdruckbildes.

Ein Beispiel des Abdruckes einer Schlackenzeile auf Gelatinepapier zeigt Abb. 2.

Der obere Teil des Bildes gibt die Mikroaufnahme der Schlackenzeile wieder (mit Pfeilen gekennzeichnet); das untere Bild ist die Wiedergabe des Abdruckbildes in natürlicher Größe. In diesem Bilde ist deutlich der Verlauf der Schlackenzeile zu erkennen; ferner

¹⁾ Arch. Eisenhüttenwes. 19, 60 [1938/1939].

²⁾ Festschrift Berg- u. hüttenmänn. JB. montan. Hochschule Leoben, Leobener Bergmannstag 1937. S. 134.

³⁾ Ark. Kem. Mineral. Geol. Ser. A 11, Nr. 6 [1933].

⁴⁾ Arch. Eisenhüttenwes. 11, 569 [1937/1938].

⁵⁾ M. Nießner, Mikrochemie 12, 19 [1932].

⁶⁾ R. Miltche, Berg- u. hüttenmänn. JB. montan. Hochschule Leoben 83, 127 [1935]; 85, 25 [1937].

⁷⁾ Auch FeS wird im Abdruckbild angezeigt, während reines MnS bei diesem Verfahren kein Abdruckbild gibt.

zeigt ein Vergleich der angegebenen Abmessungen, daß keine wesentliche Vergrößerung der Einschlüsse im Abdruckbild eintritt.

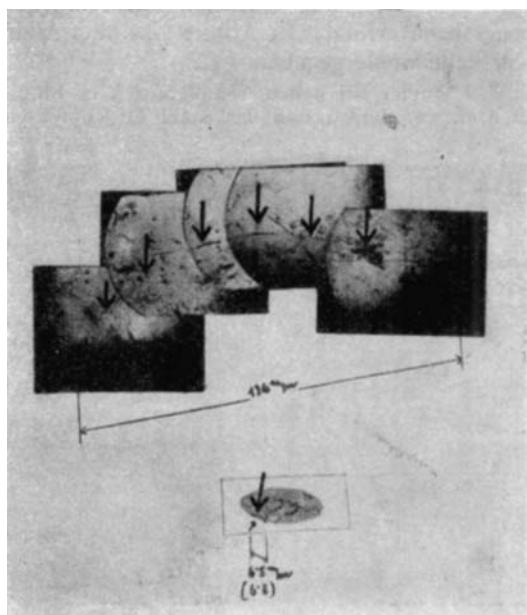


Abb. 2.

Die Mikroaufnahme der Schleckszelle ist 20fach vergrößert.

Abb. 3 gibt drei nach dem oben beschriebenen Verfahren hergestellte Abdruckbilder von Stählen mit makroskopisch wahrnehmbaren Einschlüssen wieder.

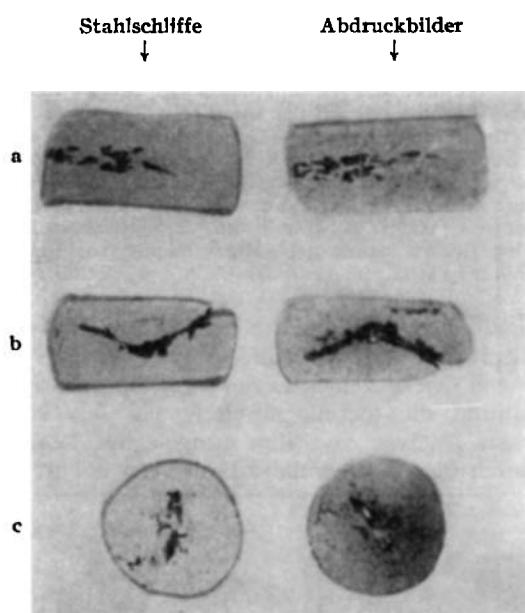


Abb. 3. Natirl. Größe.

Zunächst erkennt man im spiegelbildlichen Abdruck keine wesentliche Vergrößerung der Einschlüsse. Eine nähere Untersuchung des Abdruckbildes 3b ergab bei dreifacher Vergrößerung, daß der Rand des Einschlusses gegenüber den inneren Teilen tief dunkelblau (in der Abbildung schwarz) gefärbt ist (Abb. 4). Die metallographische Untersuchung zeigte, daß hier zwei Arten von Einschlüssen vorliegen, einer, der bei Betrachtung im auffallenden polarisierten Licht Polarisation zeigt, und ein anderer, der in jeder Lage dunkel bleibt. Der Einschluß, welcher Polarisation zeigt, besteht aus Eisenoxyd, welches hexagonal kristallisiert und daher optisch aktiv ist. Dieser Einschluß bildet die Randzone, wie dies aus Abb. 5 an der hellen äußeren Zone zu erkennen ist. Der innere Teil des Einschlusses zeigt keine Polarisation und konnte als MnS, welches kubisch kristallisiert und optisch inaktiv ist, bestimmt werden. (Die weißen Flecken im Innern des Einschlusses sind ebenfalls Fe_3O_4 ; die Aufnahme wurde erst nach Herstellung der Abdruckbilder gemacht, das am Eisenoxyd sitzende MnS ist daher

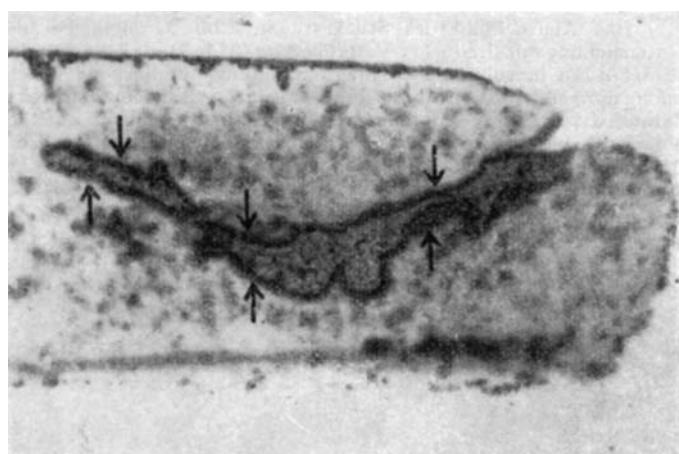


Abb. 4. Einschluß von 3b. 4fach vergrößert.

schon verbraucht). Da MnS mit Kaliumferrocyanid kein Abdruckbild gibt, ist in Abb. 3b bzw. deren Vergrößerung (Abb. 4) der innere Teil hell geblieben und keine Bildung von dunklem Berlinerblau eingetreten.

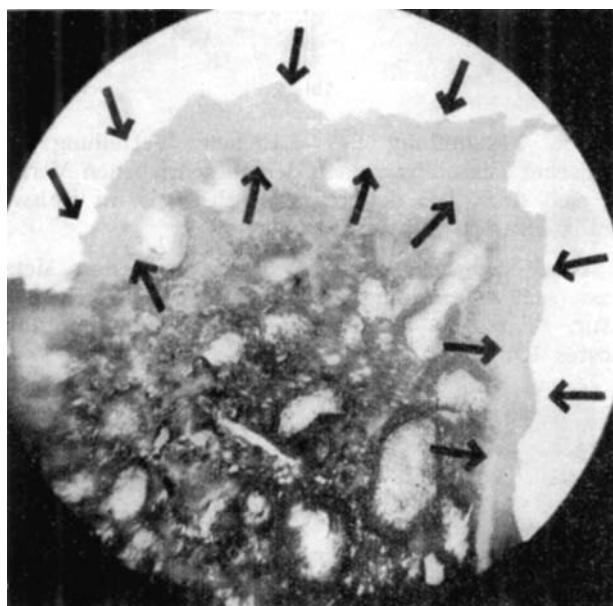


Abb. 5. Mikroaufnahme des Einschlusses in 3b im auffallend polarisierten Licht bei 150facher Vergrößerung.

Im gleichen Einschluß gelang der Nachweis des Schwefels im MnS in der Herstellung eines Abdruckbildes mit Bromsilberpapier⁹.

Säurehaltiges Bromsilberpapier wurde auf den Metallschliff aufgepreßt; der durch die Säure in Freiheit gesetzte Schwefelwasserstoff bildet mit dem vorhandenen Bromsilber Silbersulfid, das im Abdruckbild an der dunkelbraunen Farbe zu erkennen ist (Abb. 6).



Abb. 6. 2fach vergrößert.

Diese Untersuchung zeigt, daß mit Hilfe von Abdruckbildern ein differenzierter Nachweis von nichtmetallischen Einschlüssen möglich erscheint.

Das Abdruckbild des Stücks a in Abb. 3 zeigte bei der Untersuchung mit dreifacher Vergrößerung (Abb. 7), daß die von den Einschlüssen herrührende Berlinerblaubildung durchgehend gleichmäßig dunkelblau ist und keine dunkler gefärbte Randzone aufweist; daraus ist zu schließen, daß der Einschluß einheitlich aus Eisenoxyd, ohne MnS, besteht. Die metallographische Untersuchung ergab die Abwesenheit von MnS, die Herstellung eines Schweißabdruckes bestätigte diesen Befund, da keine Bildung von Silbersulfid eintrat.

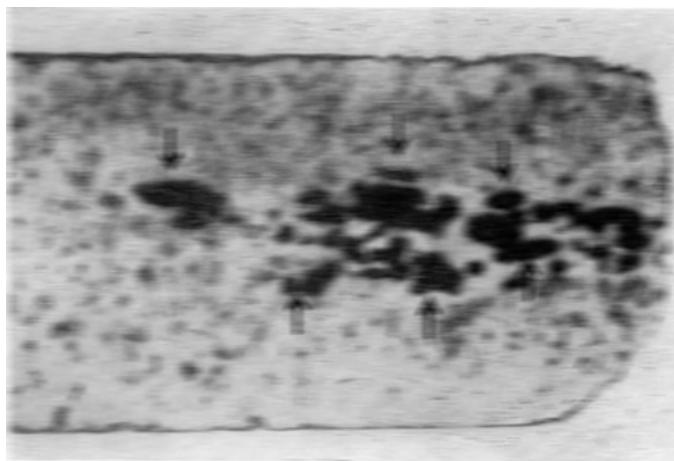


Abb. 7.

4fach vergrößert.

Die Feststellung der örtlichen Verteilung eisenoxydischer Einschlüsse nach dem beschriebenen Verfahren hat sich auch bei der Untersuchung von Schweißverbindungen gut bewährt.

Den Nachweis eines im Stahl ungelösten Metalles, u. zw. seiner Verteilung und Bestimmung der chemischen Natur, zeigt Abb. 8. Es handelt sich um im Stahl ungelöstes Kupfer.

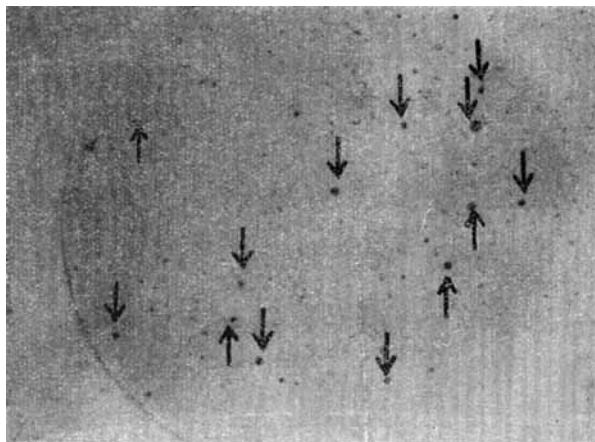


Abb. 8.

Natürl. Größe.

Das Gelatinepapier wird zunächst in verd. Ammoniaklösung gebracht, auf das Prüfstück aufgepreßt und 1—2 min dort belassen. Nach dem Einbringen in Rubeanwasserstoffsäurelösung entwickeln sich an allen jenen Stellen, wo elementares Kupfer im Stahl ausgeschieden war, stahlgrüne bis schwarzgefärbte Abdruckbilder von Kupferrubeamat. Nickel und Kobalt geben ebenfalls gefärbte Rubeanate, gelb und blau, die aber durch Kaliumcyanidlösung in Lösung gebracht werden können.

Bekanntlich wird niedrig gekohltem Stahl Kupfer in sehr kleiner Menge zugesetzt, um seine Korrosionsbeständigkeit gegen Atmosphärlinien zu erhöhen. Kupfer zeigt im Stahl eine geringe Löslichkeit, die Grenze der Bildung von Mischkristallen liegt bei sehr niedrigem Kupfergehalt. Wird dieser Kupfergehalt überschritten, dann ist das Kupfer elementar abgeschieden, bildet in dieser Form Stellen für eine Lokalelementbildung, wo es dann zu den Erscheinungen des Lochfraßes führen kann.

Bei Versuchen über die Diffusion von Kupfer in Stahl konnte metallographisch festgestellt werden, daß die von außen her erfolgende Diffusion des Kupfers entlang den Korngrenzen erfolgt. In Abb. 9 ist das Abdruckbild dieser Versuche wiedergegeben.

Man ließ Kupfer bei hohen Temperaturen in Flußstahl eindiffundieren, u. zw. derart, daß der Stahl in Kupfer eingepackt

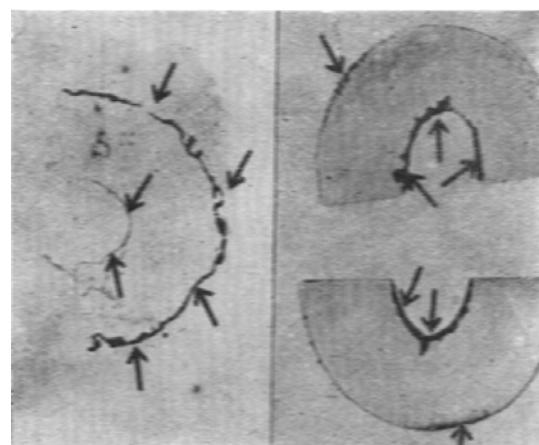


Abb. 9.

Natürl. Größe.

wurde. An den mit Pfeilen bezeichneten Stellen erkennt man deutlich das Eindringen des Kupfers an den äußeren Flächen der Probe

Taucht man ein Stück Stahl in eine Kupfersulfatlösung, so scheidet sich bekanntlich Kupfer auf der Oberfläche ab, das bei niedrigem C-Gehalt verhältnismäßig leicht wieder entfernt werden kann. Diese Erscheinung kann für den Nachweis von kleinen Rissen, z. B. Haarrissen in Stahl, benutzt werden.

Man verkupfert das zu untersuchende Stück und entfernt durch kurzes Polieren das auf der Oberfläche lose sitzende Kupfer. Bei der Verkupferung drang die Lösung und damit die später erfolgende Kupferabscheidung auch in die Risse, aus welchen das bereits abgeschiedene Kupfer durch das nachträgliche Polieren nicht wieder entfernt werden kann. Bei dem oben beschriebenen Kupfernachweis gelingt es, durch die Capillaritätserscheinungen das in den Rissen zurückgebliebene Kupfer zur Reaktion zu bringen, und man erhält im Abdruckbild die spiegelbildliche Wiedergabe des Verlaufes der Risse.

F. Roll⁹⁾ benutzte diesen Nachweis zur Prüfung der Löslichkeitsgrenze des Kupfers im System Fe—Cu—Ni, wobei er von den einzelnen Legierungen die Abdruckbilder herstellte und die metallographisch und mit Hilfe der thermischen Analyse von ihm festgelegten Löslichkeitsgrenze durch die Abdruckbilder bestätigen konnte.

⁹⁾ Z. anorg. allg. Chem. 216, 139 [1939].

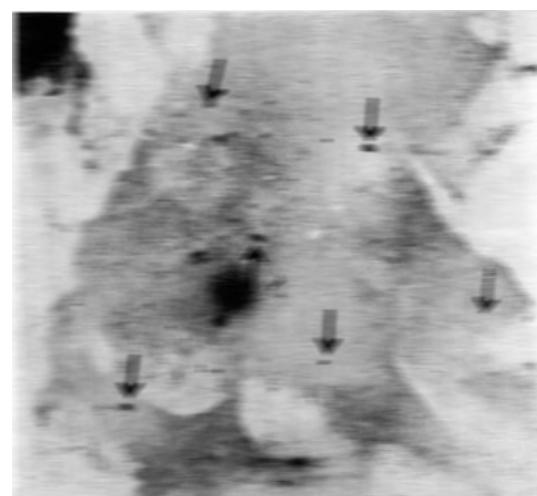


Abb. 10.

Natürl. Größe.

Für die Untersuchung metallischer Schutzüberzüge auf das Vorhandensein von Poren bzw. Dichtigkeit der Schicht des Überzugsmetall ist dieses Verfahren anwendbar, sofern die erforderlichen elektrochemischen Verhältnisse zwischen Überzugsmetall und Grundmetall in Gegenwart von Gelatine gegeben sind. Abb. 10 zeigt die Prüfung eines sehr schlechten Chromüberzuges auf Kupfer.

Stellenweise war der Chromüberzug dicht (weiße Stellen im Abdruckbild); in den gleichmäßig dunkel gefärbten Gebieten war die Chromschicht so dünn, daß Cu nachgewiesen werden konnte. Die schwarzen Punkte im Abdruckbild sind Poren in der Chromschicht; an diesen Stellen lag elementares Kupfer an der Oberfläche vor.

Über die Bleiverteilung in Aluminium und Aluminiumlegierungen berichtet unter Zugrundelegung des gleichen Arbeitsverfahrens H. Winterhager¹⁰). Aluminiumlegierungen mit Zusätzen von niedrig schmelzenden Schwermetallen, die nur sehr beschränkt in Aluminium löslich sind, wie Blei, Wismut und Cadmium, haben als Automatenlegierungen ausgedehnte Verwendung gefunden. Die bei diesen Legierungen — insbes. bei größeren Gußstücken — bestehende Neigung zur Seigerung der Zusätze kann durch geeignete Legierungsmaßnahmen bekämpft werden. Ein Überblick über den Grad der Seigerung bzw. der Verteilung der Zusätze kann durch die Herstellung eines Abdruckbildes gewonnen werden.

Das Gelatinepapier wird zu diesem Zweck mit Essigsäure getränkt, auf das zu untersuchende Stück aufgepreßt und danach mit Schwefelwasserstoff behandelt, wobei sich die farbigen Sulfide der betreffenden Metalle bilden.

Die mikroanalytische Bestimmung der chemischen Beschaffenheit von Gefügebestandteilen oder Einschlüssen erlaubt — unter Verzicht auf die Feststellung der örtlichen Verteilung — nur eine qualitative Untersuchung mikroskopisch wahrnehmbarer Gefügebestandteile.

Die Untersuchung wird mit dem zu prüfenden Gefügebestandteil selbst ausgeführt, also auf dem Metallschliff, und der Ausfall der Reaktion im Metallmikroskop, zweckmäßig im auffallenden polarisierten Licht, beobachtet.

Der Schliff wird in gleicher Weise wie für metallographische Untersuchungen hergestellt. Bei der Untersuchung nichtmetallischer Einschlüsse ist durch Verwendung von starken Säuren oder Laugen die Oberfläche des Einschlusses zunächst in einen chemisch reaktionsfähigen Zustand zu bringen, weil die Einschlüsse, wie Oxyde, Silicate u. dgl.: beim Schmelzverfahren hohen Temperaturen ausgesetzt waren und daher gegenüber wäßrigen Lösungen inaktiv sind. Natürlich wird das übrige Gefüge stark überätzt, was aber im vorliegenden Falle belanglos ist.

Aluminumoxyd in Stahl wird durch Bildung eines gefärbten Al-Lackes auf der Einschlußoberfläche nachgewiesen.

Dazu wird der Schliff etwa 10 min mit 5 %iger Salzsäure geätzt; nach Reinigung mit fließendem Wasser wird die Schliffoberfläche Ammoniakluft ausgesetzt und dann mit Eriochromcyanin oder mit Chinalizarin behandelt. Die Beobachtung erfolgt mit dem Metallmikroskop im polarisierten Licht¹¹.

Ein Aluminiumhäutchen (bestehend aus Al_2O_3) in einer Kupferlegierung, welches von der Desoxydation herrührte und infolge zu tiefer Gießtemperatur nicht mehr in die Schlacke ging, konnte so nachgewiesen werden¹¹.

In ähnlicher Weise kann die Anwesenheit von Aluminiumnitrid, das sich in der Schmelze durch den Stickstoff der Luft bildet, nachgewiesen werden. AlN-haltiges Aluminium neigt infolge der Zersetzung des AlN durch Feuchtigkeit zur Korrosion bzw. zur Ausbildung von kleinen Löchern. AlN kristallisiert hexagonal und verhält sich im polarisierten Licht optisch aktiv. Für den mikroanalytischen Nachweis des AlN wird dieses mit Wasser zunächst zersetzt und am Schliff mit p-Nitrosodiazobenzollösung

getüpfelt; bei Anwesenheit von N entsteht ein rotes Reaktionsprodukt von p-Nitrophenylnitrosoamin¹¹).

Für den Nachweis von Schwefel- und Phosphorseigerungen, die Rot- bzw. Kaltbruch im Stahl bewirken, gab E. Heyn¹²) ein Verfahren an, das auf der Herstellung eines Abdruckbildes mit salzsaurer Quecksilberchloridlösung beruht.

Nach Heyn reagieren die Sulfide bzw. Phosphide mit der vorhandenen Salzsäure unter Bildung von Schwefelwasserstoff bzw. Phosphorwasserstoff, die sich mit dem gleichzeitig anwesenden Quecksilberchlorid umsetzen, wobei Quecksilbersulfid bzw. -phosphid entsteht. Auf Grund der unterschiedlichen Farbe dieser beiden Körper — Quecksilbersulfid ist dunkelbraun, Quecksilberphosphid citronengelb — wurde auf die An- oder Abwesenheit von Schwefel oder Phosphor geschlossen; gleichzeitig gab das Abdruckbild Aufschluß über ihre Verteilung.

Eine Nachprüfung dieses Nachweises ergab, daß die dem Phosphor zugeordneten citronengelben Stellen im Abdruckbild auch vom Schwefel herrühren und der Phosphor unter den angegebenen Versuchsbedingungen überhaupt nicht nachgewiesen werden kann¹³).

Diese Feststellung konnte mit Hilfe der Jodazidreaktion, die am Abdruckbild ausgeführt wurde, gemacht werden. Diese von F. Raschig¹⁴) angegebene Reaktion erlaubt Sulfidschwefel in kleinsten Spuren an der Bildung bzw. dem Auftreten von elementarem Stickstoff zu erkennen (Bildung von Bläschen im Tropfen der Reagenslösung). Der Sulfidschwefel selbst nimmt an der Reaktion nicht teil, sondern katalysiert sie nur.



Nur bei Anwesenheit von Sulfidschwefel entsteht elementarer Stickstoff. Bringt man einen Tropfen Jodazidlösung auf eine Stelle im Abdruckbild, die hellgelb gefärbt ist, also nach der Annahme von Heyn aus Quecksilberphosphid bestehen soll, so tritt sofort Bildung von elementarem Stickstoff auf, ein Beweis für die Anwesenheit von Sulfidschwefel, wie Abb. 11 zeigt: Tropfen (1 u. 2) einer Jodazidlösung, welche sowohl auf dunkle, als auch auf helle Stellen im Abdruckbild aufgebracht wurden.

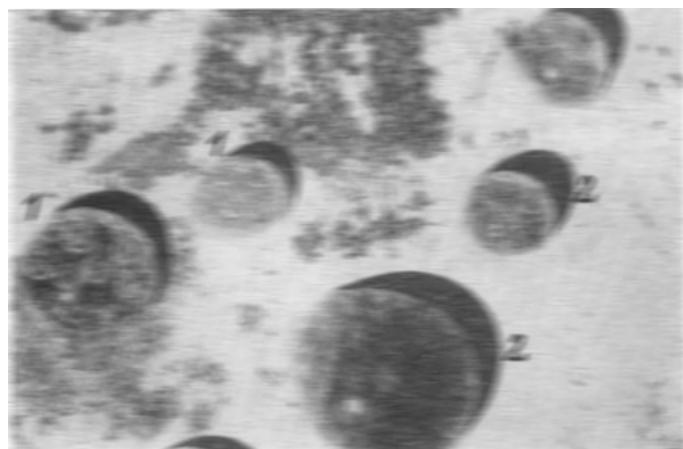


Abb. 11.

3 fach vergrößert.

Die hier vorliegenden gelben Salze stellen Quecksilbersulfosalze von der allgemeinen Formel $2HgSHgX_2$ dar, wobei X einen einwertigen Säurerest bedeutet. Zur Bildung dieser Quecksilbersulfosalze kommt es an allen jenen Stellen, wo die Schwefelwasserstoffkonzentration nicht hinreicht, dunkelbraunes Quecksilbersulfid zu bilden.

Untersucht man die Schwefelverteilung im Stahl metallographisch, so findet man immer Stellen, wo sehr wenig Sulfid, in Form von MnS , ausgeschieden ist, während an anderen Stellen wieder größere Mengen von MnS feststellbar sind. Aus dieser Verteilung erklärt sich die Bildung von dunkelbraunem Quecksilbersulfid und von hellgelben Quecksilbersulfosalzen.

Prüft man Abdruckbilder, welche nach Angaben von Heyn hergestellt wurden, mikroanalytisch auf Phosphor, so kann kein Phosphor nachgewiesen werden.

¹⁰) Aluminum **20**, 704 [1938].

¹¹) Dieser Nachweis wurde im Vortrag in einer Autochromaufnahme gezeigt, die hier nicht wiedergegeben werden kann.

¹²) Stahl u. Eisen **26**, 8 [1906].

¹³) M. Nießner, Arch. Eisenhüttenwes. **2**, 157 [1929].

¹⁴) Ber. dtsch. chem. Ges. **48**, 2088 [1915].

Für das Studium von Korrosionsvorgängen, wie die Bestimmung anodischer Stellen auf einer metallischen Oberfläche oder die Untersuchung von Korrosionserzeugnissen, wurden verschiedentlich mikroanalytische Verfahren herangezogen. *H. Röhrig*¹⁵⁾ berichtet über Mikrokorrosionsversuche mit Aluminium und Aluminiumlegierungen und konnte dabei zeigen, daß in fast allen Fällen die kristallin ausgeschiedenen, gewollten und ungewollten Beimengungen edler sind als die Grundmasse, die daher einem korrodierenden Angriff in der unmittelbaren Nachbarschaft der Einschlüsse zuerst ausgesetzt ist.

Die Korngrenzenkorrosion beim Chrom-Nickel-Stahl mit 18% Cr und 8% Ni läßt sich mikroanalytisch sehr deutlich verfolgen.

Das an den Korngrenzen bevorzugte In-Lösung-Gehen des Eisens kann mit Hilfe von Kaliumferricyanid, welches zweckmäßig in

¹⁵⁾ Z. Metallkunde 22, 962 [1930].

Gelatinelösung eingetragen wird, sichtbar gemacht werden. Man läßt die warme Gelatinelösung in sehr dünner Schicht auf dem Schliff erstarrten, nach einiger Zeit wird der Schliff mikroskopisch untersucht.

Diese Art mikroanalytischer Nachweise ist aber nicht auf die Zwecke der metallkundlichen Forschung allein beschränkt, sondern sie kann auch in anderen Zweigen der Naturwissenschaften, z. B. in der Mineralogie, Anwendung finden. So berichtete kürzlich *T. Hiller*¹⁶⁾ über die Anwendung der Abdruckmethode zur Bestimmung der chemischen Natur einzelner Komponenten opaker Mineralien im Anschliff.

Es ist daher zu erwarten, daß weitere Arbeiten in der aufgezeigten Richtung noch manche wertvolle Ergebnisse nicht nur für die Entwicklung metallischer Werkstoffe, sondern auch für den Fortschritt auf anderen Gebieten der Naturwissenschaften bringen werden. [A. 69.]

Eingeg. 24. Mai 1939.)

¹⁶⁾ Schweiz. mineral. u. petrogr. Mitt. 17, 88 [1937].

GESETZE, VERORDNUNGEN UND ENTSCHEIDUNGEN

Entscheidungen des Reichsversicherungsamtes. Ein Praktikant, der zur Vorbereitung seiner Hochschulausbildung zunächst gegen Entgelt in einem Gewerbebetriebe beschäftigt wird, unterliegt auch dann nicht der Versicherungspflicht in der Krankenversicherung und in der Arbeitslosenversicherung, wenn er nach Beendigung der Praktikantentätigkeit, aber vor Beginn des Hochschulstudiums der zweijährigen Wehrpflicht genügt. (Beschluß vom 15. Februar 1939 — III Ar. 28, 38, 13 S., Entsch. u. Mitt. 1939, S. 390, Nr. 94.) — Eine vom Betriebe veranstaltete gemeinschaftliche Freifahrt der Gefolgschaftsmitglieder zum Besuch einer Ausstellung in Berlin und zum mehrtägigen Aufenthalt daselbst, während dessen den Teilnehmern völlig freie Verfügung über ihre Zeit gelassen war, ist nicht als eine dem Schutze der Unfallversicherung unterstehende Gemeinschaftsveranstaltung der Betriebe anzusehen. (Urteil vom 11. November 1938 — I a 3067 38. Entsch. u. Mitt. 1939, S. 7, Nr. 3.)

[GVE. 52.]

Sachverständigengebühren. Die in § 3 der Gebührenordnung für Zeugen und Sachverständige vorgesehene Vergütung ist keine gesetzlich bemessene Gebühr, die ein angemessenes Entgelt für die Arbeit des Sachverständigen darstellen soll, etwa wie die Rechtsanwaltsgebühren oder die Gebühren ärztlicher Taxen oder die Gebührenordnungen bestimmter Berufsstände. Sie ist vielmehr eine dem Sachverständigen aus Anlaß der Erfüllung seiner staatsbürglerlichen Pflicht aus Billigkeitsgründen zu gewährende Entschädigung, deren Höchstbetrag im Regelfall auf 3 RM., in Ausnahmefällen auf 6 RM. je Arbeitsstunde begrenzt ist. Nur die seit der Notverordnung vom 6. Oktober 1931, Teil 6, Kap. I, § 15, nicht mehr anzuwendende Bestimmung des § 4 jener Gebührenordnung sah (abgesehen von § 16) eine volle Entschädigung der Tätigkeit des Sachverständigen in Höhe der für seine Leistung üblichen Vergütung vor. Seit Inkrafttreten dieser Abänderung bleibt in zahlreichen Fällen die dem Sachverständigen vom Gericht zu zahlende Entschädigung hinter dem nach den Gebührenordnungen der verschiedenen Berufsgruppen üblichen Preise erheblich zurück. An der Tatsache, daß die Sätze des § 3 der Gebührenordnung keine gesetzlich bemessenen Gebühren, sondern Höchstgrenzen einer Billigkeitsentschädigung sind, wird auch dadurch nichts geändert, daß die Höchstgrenzen in manchen Fällen hoch genug sind, um dem Sachverständigen eine für seine Leistung angemessene Entschädigung zu gewähren, und daß es sogar Sachverständige gibt, die in der Tätigkeit als gerichtlicher Gutachter ihren Haupterwerb finden. Sind aber die Sätze des angezogenen § 3 überhaupt keine Gebühren im Sinne des Umsatzsteuergesetzes, so kann auch schon aus diesem Grunde § 10, Abs. 1, Satz 1, dieses Gesetzes nicht angewendet werden. (Beschluß des Oberlandesgerichtes Dresden v. 30. Januar 1939, 14 W 29/39; Dtsch. Recht A 1939, S. 891, Nr. 20.)

[GVE. 51.]

Sachverständigengebühren. Eine Nachprüfung der Gebühren des Sachverständigen auf seine Beschwerde hin berechtigt das Beschwerdegericht zur Prüfung des Gesamtansatzes (Beschluß des Kammergerichts v. 11. Februar 1939, 20 W 582/39; Dtsch. Recht A, S. 335, Nr. 28). — Die Bemessung der Vergütung des Sachverständigen geschieht nach Stundenzahl und Stundensatz, ohne daß die Zahl für die Bemessung des Satzes mitzuberücksichtigen ist. (Beschluß d. Kammergerichts v. 1. März 1939, 20 W 860/39; Dtsch. Recht 1939, A, S. 458, Nr. 29.)

[GVE. 49.]

Zur Sachverständigenbetätigung. Der Beschluß über den Ausschluß der Öffentlichkeit während der Vernehmung eines Sachverständigen ist nicht wörtlich, sondern sinngemäß auszulegen.

Er deckt daher auch die Erörterung über das Gutachten und die Beleidigung des Sachverständigen unter Ausschluß der Öffentlichkeit. (Entsch. d. Reichsgerichts v. 7. Februar 1939, 1 D 32/39; Jur. Wochenschr. 1939, S. 236, Nr. 10.) — Hat das Gericht zwei Sachverständige vernommen und sind diese zu widersprechenden Ergebnissen gekommen, so kann das Gericht ein weiteres Gutachten einholen. Es ist jedoch bei Würdigung von Sachverständigen-gutachten völlig frei, daher kann es sich bei widersprechenden Gutachten auch einem von ihnen anschließen, wenn dieses nach seiner freien richterlichen Überzeugung zutreffend ist. Die Zuziehung von Sachverständigen hat nicht etwa den Sinn, dem Gericht die Entscheidung über die Glaubwürdigkeit von Zeugen abzunehmen, sondern soll dem Gericht nur Erkenntnisse über Fehlerquellen vermitteln, die das Gericht nicht kennt und daher ohne Sachverständige nicht aufklären kann. (Entsch. d. Reichsgerichts v. 27. Januar 1939, 4 D 37/39; Jur. Wochenschr. 1939, S. 754, Nr. 8.)

[GVE. 50.]

Verletzung eines vollkommen vorweggenommenen Patents. Für die Frage der Patentverletzung ist es gleichgültig, ob die Verletzungsform eine glatte Gleichform zu dem geschützten Gegenstande des Patents darstellt oder ob dies nicht der Fall ist. Denn auch in ersterem Falle würde keine Patentverletzung vorliegen, da bei vollkommen vorweggenommener Erfindung, bei der sich der Gegenstand der Erfindung mit der beschriebenen Ausführungsform deckt, die glatten Gleichwerte der beschriebenen Ausführungsform nicht in den Schutzbereich fallen. (Entscheidung des Reichsgerichts vom 18. Oktober 1938 [I 235/37, Oberlandesgericht Frankfurt a. M.], GRUR. 1939, Seite 286 ff.)

[GVE. 55.]

Vorbenutzungsrecht. Eine Erfindung kann bereits gemacht sein, auch wenn noch Versuche zur technischen Ausprobung gemacht werden. Der Begriff des Versuches auf dem Gebiet des Erfinderrechts ist kein eindeutiger. Es sind zu unterscheiden: Versuche, die erst die volle Kenntnis des Lösungsgedankens verschaffen, von solchen Maßnahmen, die sich als ein der Ausführung der Erfindung dienendes Ausprobieren darstellen. Ein Ausprobieren der fertigen Erfindung aber hat nichts mehr mit der Verschaffung des Erfindungsbesitzes zu tun, sondern ist regelmäßig Benutzung. (Entscheidung des Reichsgerichts vom 17. Januar 1938 [I 153/37, OLG. Darmstadt], GRUR. 1939, Seite 300 ff.)

[GVE. 56.]

Lieferung von neutralen Teilen einer Vorrichtung. Es ist in der Rechtsprechung des Reichsgerichts anerkannt, daß durch die Lieferung von Vorrichtungen, die in patentfreier Weise benutzt werden können, ein Patent dann verletzt werden kann, wenn der Lieferer mit einer patentverletzenden Benutzung durch den Abnehmer rechnen muß und keine ausreichenden Vorkehrungen trifft, um sie zu verhindern. (Entscheidung des Reichsgerichts vom 13. September 1938 [I 218/37, Kammergericht], GRUR. 1939, Seite 466 ff.)

[GVE. 57.]

Zur Frage der Patentverletzung. Eine verringerte Wirkung bringt die Verletzungsform noch nicht aus dem Schutzbereich eines Patents heraus; dies ist nur dann der Fall, wenn sie die Wirkungen des Patents nur in einem praktisch überhaupt nicht mehr ins Gewicht fallenden Maße erzielt. (Entscheidung des Reichsgerichts vom 19. Dezember 1938 [I 69/38, OLG. Naumburg], GRUR. 1939, Seite 533 ff.)

[GVE. 60.]