

Zuverlässigkeit geprüft. Für Fe, Cr und Mn werden die „Umschlagsgebiete“ ($\text{FeII} \rightleftharpoons \text{FeIII}$ usw.) gemessen. Auch Ungleichgewichte (Zersetzung von $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ beim Einschmelzen u. dgl. oder Diffusionsvorgänge) lassen sich mit diesem Verfahren zeitlich laufend verfolgen.

b) Vergleichende Messung der Basizität. In gleichem Maße äußert sich eine verschiedene Basizität der Schmelzen auf die Oxydationsstufe vieler Glasfarbstoffe (Fe, Cr, Ti usw. aber auch S, Se), wobei man in dem Schema $2\text{Fe}^{++} + \text{O} + 3\text{O}^{--} \rightleftharpoons 2(\text{FeO}_2)^-$ in der O^{--} -Ionenkonzentration das Maß für die Basizität zu erblicken hat. In einer Untersuchung mit W. Stegmaier wird zunächst die relative Basizität in den Systemen Alkali-SiO₂ bzw. B₂O₃ bzw. P₂O₅ mit Farbindicatoren bei einer einheitlichen Temperatur von 1100° bestimmt; die Stärke dieser Säuren nimmt von SiO₂ über B₂O₃ nach P₂O₅ zu. Außerdem wird versucht, Co^{++} durch eine im Prinzip wie oben arbeitende Gaskette zu bestimmen; in diesem Fall wird po_2 konstant gehalten (Luft). Die Meßergebnisse an Li-, Na- und K-Boratschmelzen sind sehr überraschend: Im Gebiet höherer Alkalikonzentrationen steigt Co^{++} und damit die Basizität im Sinne Li-Na-K (bei gleichem Mol.-%-Gehalt); bei niedrigen Alkaligehalten (0–15%) ist die Reihenfolge gerade umgekehrt. Versuche mit Farbindicatoren bestätigen dies. Die Erscheinung wird folgendermaßen gedeutet: Im Gebiet hoher Alkalität handelt es sich um die Dissoziation z. B. $\text{R}^+ + \text{BO}_2^-$, die ähnlich wie in wäßriger Lösung bei $\text{R}^+ + \text{OH}^-$ die Basizität bestimmt; sie muß bei dem größeren K^+ größer sein als beim kleineren Li^+ . Bei kleinen Alkalitäten dagegen ist das Anion im wesentlichen das BO_3^- oder BO_4^- -Netzwerk, das nicht elektromotorisch wirksam sein kann. Die Wahrscheinlichkeit, daß O^{--} -Ionen hiervon abgetrennt werden, ist beim Li^+ wegen seiner höheren Feldstärke größer als beim K^+ .

Colloquium am 8. Oktober 1940.

H. Grubitsch, T. H. Graz: Die Heißwasserkorrosion von Zink²⁾.

Praktische Erfahrungen haben ergeben, daß Zink in heißem Wasser einer sehr starken Korrosion unterworfen ist. Langzeitkorrosionsversuche, die von G. L. Cox und J. E. Maconachie durchgeführt wurden, zeigten in belüftetem Wasser einen Höchstwert des Angriffes bei 60°. Die Erklärungen der Genannten befriedigen jedoch nicht, so daß weitere Versuche zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus der Heißwasserkorrosion von Zink durchgeführt wurden. Um sekundäre Einflüsse bei der Korrosion tunlichst auszuschalten, wurde zur Ermittlung der Anfangskorrosion ein Verfahren ausgearbeitet, das auf der Bestimmung der während einer Versuchsdauer von 10 min kolloidal in Lösung gegangenen Korrosionsprodukte beruht. Diese geringen Zinkmengen wurden nach der Dithizonmischfarbennmethode durch Farbvergleich im neutralgrauen Mischfarbengebiet bestimmt³⁾. Die Voraussetzung dieser Methode ist, daß der Bedeckungsvorgang des Metalles mit dem Korrosionsfilm in dem zur Untersuchung kommenden Temperatur- und Zeitbereich gleichartig verläuft. Reststromversuche nach Tödt ergaben, daß diese Voraussetzung zwischen 20 und 100° bei einer Korrosionsdauer bis zu maximal 15 min zutrifft, wobei das Verhältnis des im Korrosionsfilm befindlichen zu dem kolloidal gelösten Zink ungefähr 2:1 beträgt.

Korrosionsversuche in belüftetem Wasser ergaben bei einer Korrosionsdauer von 10 min ein qualitativ mit den Langzeitversuchen übereinstimmendes Ergebnis, wobei der mittlere Fehler dieser Bestimmungen $\pm 7\%$ beträgt.

Das Dithizonverfahren ist nicht geeignet, Langzeitkorrosionsversuche zu ersetzen, die unentbehrlich sind, um den Einfluß von sekundären Reaktionen in der Deckschicht aufzuzeigen. Da der Bedeckungsvorgang bei verschiedenen Metallen verschieden verläuft, dürfte sich das Verfahren auch nicht ohne weiteres für vergleichende Korrosionsuntersuchungen an verschiedenartigem Material eignen⁴⁾. Dagegen dürfte seine weitere Anwendung zur Feststellung des Temperatureinflusses auf die Korrosion von Nutzen sein.

Zur weiteren Aufklärung des Heißwasserkorrosionsvorganges von Zink wurden Korrosionsversuche mit destilliertem Wasser durchgeführt, das bei der jeweiligen Versuchstemperatur mit Gasphasen von verschiedenen, genau definierten Sauerstoffgehalten im Gleichgewicht stand. Aus den Ergebnissen wird geschlossen, daß für den Korrosionsvorgang die Reaktionen $1. \text{Zn} + \text{H}_2\text{O} = \text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{H}$; $2. 2\text{H} + \text{O} \text{ gelöst} = \text{H}_2\text{O}$; $3. \text{Zn}(\text{OH})_2 = \text{ZnO} + \text{H}_2\text{O}$ bestimmend sind. Reaktion 1 tritt dabei für sich allein als auch mit 2 gekoppelt als 2-Akt-Reaktion auf. Bei 60° wird offenbar Reaktion 3 für den Korrosionsvorgang geschwindigkeitsbestimmend, indem fester haftende und dichtere Oxydschichten mit kleinerem Diffusionskoeffizienten entstehen, die für das Auftreten des Höchstwertes der Korrosion bei 60° verantwortlich sein dürften. Eine direkte Oxydation des Zinkes durch den in Wasser gelösten Sauerstoff nach $\text{Zn} + \text{O} \text{ gel.} = \text{ZnO}$ tritt nicht ein, da sowohl Messungen der Temperaturabhängigkeit der Wasserstoffüberspannung als auch der Wasserstoffperoxydbildung bei der Korrosion Werte liefern, die mit der Annahme einer direkten Oxydation unvereinbar sind. Die Versuche werden nach verschiedenen Richtungen fortgesetzt.

²⁾ H. Grubitsch u. J. Sinigoi, Korros. u. Metallschutz **16**, 194 [1940]; H. Grubitsch u. O. Illi, ebenda **16**, 197 [1940].

³⁾ H. Grubitsch u. J. Sinigoi, Z. analyt. Chem. **K 114**, 30 [1938].

⁴⁾ H. Grubitsch, diese Ztschr. **51**, 836 [1938].

Colloquium am 19. November 1940.

W. Holzmüller, Berlin: Beitrag zur Theorie der anomalen Dispersion und des Verlustwinkels an Festkörpern bei Hochfrequenz.

Die Debyesche Dipoltheorie führt die anomale Dispersion in polaren Flüssigkeiten auf ein Zusammenwirken von Brownscher Molekularbewegung und Dipolreibung zurück. Diese Theorie bringt weiterhin die gemessenen Relaxationszeiten in Zusammenhang mit Viskosität und Molekülgröße. In hochviscosen Flüssigkeiten und organischen Gläsern sind die Voraussetzungen der Theorie: Gültigkeit der hydrodynamischen Gesetze für kleinste Dimensionen, freie Drehbarkeit in Feldrichtung und Vernachlässigung zwischenmolekularer Kräfte nicht erfüllt.

In Festkörpern befinden sich die Dipolmomente in Mulden potentieller Energie und sind durch verschiedene Kräfte mit anderen Teilen desselben Moleküls bzw. mit Nachbarmolekülen verbunden. Durch kräftige Brownsche Stöße ist die Überwindung eines Maximums der potentiellen Energie und die Bildung einer anderen mehr oder weniger wahrscheinlichen räumlichen Anordnung möglich.

Die Verteilung der Dipolmomente auf die möglichen Energieniveaus erfolgt ohne elektrisches Feld nach dem Boltzmannschen Verteilungsgesetz. Da jede Potentialmulde a priori mit einem gewissen Winkel verknüpft ist, ist Richtung und Energieniveau nicht voneinander unabhängig. Bei der Verteilung der Dipolmomente im elektrischen Feld nach dem Boltzmann-Gesetz muß die Abhängigkeit der Richtungseinstellung von der jeweiligen potentiellen Energie gegenüber der Nachbarschaft berücksichtigt werden. Wegen der endlichen Zahl vorhandener Möglichkeiten der einzelnen Einstellungen der Moleküle existieren in jedem Raumwinkel eine Anzahl freie Plätze, und auf diese möglichen Stellungen sind die Dipolmomente unter dem Einfluß des elektrischen Feldes zu verteilen. Diese Aufgabe löst auch die Statistik von Fermi. Man findet bei angelegtem konstanten elektrischen Feld eine Bevorzugung der höheren Energiestufen, da für diese die Zahl der freien Plätze in Feldrichtung größer ist als in den unteren Energiestufen, wo die meisten möglichen Lagen besetzt sind. Die gesamte potentielle Energie im hochpolymeren Körper ist kurz nach dem Abschalten des Feldes größer als vorher. Das mittlere Moment ist in jedem Fall kleiner als das nach den ursprünglich Debyeschen Formeln errechnete und wird Null, wenn für jedes Dipolmoment jeweils nur eine Einstellung möglich ist.

Die Gleichgewichtseinstellung ist zeitabhängig, da die Überwindung der Maxima potentieller Energie nur bei kräftigen Wärmestößen erfolgen kann. Man erhält in Abhängigkeit von den zu überwindenden Energieschwellen eine oder mehrere Relaxationszeiten; eine einfache Rechnung zeigt, daß die Abhängigkeit der Dipoleinstellung von Frequenz oder Relaxationszeit formelmäßig den gleichen Verlauf hat wie im Falle der Reibungsdispersion.

Der Einfluß mehrerer Relaxationszeiten äußert sich in einer Verbreiterung der gemessenen Maxima ($\text{tg } \delta$ in Abhängigkeit von Temperatur oder Frequenz), oder in extremen Fällen im Auftreten mehrerer Maxima. Schon die Messung bei zwei verschiedenen Frequenzen erlaubt Aussagen über das Vorhandensein mehrerer Relaxationszeiten.

Die Berechnung von innerer Feldstärke, Polarisierbarkeit, Verlustwinkel und Sprungwellenlänge schließt sich an die bekannten Formeln an. Die Wirkung benachbarter Moleküle auf das innere Feld, die man bei Anwendung des Mosottischen Ansatzes vernachlässigt, wird bereits bei der Festlegung der Energiestufen berücksichtigt.

Es wird weiterhin eine Anzahl Meßergebnisse an hochpolymeren Substanzen mitgeteilt und zur Prüfung der Theorie herangezogen.

Chemiker-Ausschuß des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute⁵⁾.

25. Vollsitzung am 27. September 1940 in Düsseldorf.

Dr. L. Weiß, Frankfurt a. M.: Bestimmung des Siliciums mit Hilfe von Gelatine, insbesondere in Stahl und Eisen.

Vortr. erwähnte zunächst die Nachteile des sogenannten Eindampfverfahrens, nämlich den großen Zeitaufwand, den hohen Gasverbrauch und die Filtrationsschwierigkeiten, welche bei Anwesenheit von Wolfram, Niob-Tantal, Titan, Zirkon auftreten; diese Elemente liefern bei längerem Erhitzen auf 135–150° unvollkommen entwässerte Säurehydrate bzw. basische Salze, welche schleimig anfallen und das Filtrieren sehr verlangsamen. Schlecht filtrierende Niederschläge können nicht vollständig ausgewaschen werden, liefern also eine so unreine Kieselsäure, daß sie unbedingt abgeraucht werden muß.

Diese Nachteile fallen weg bei Zusatz von Gelatine oder Leim oder Hausenblase zur sauren Lösung des Eisens oder Stahls, des Erzes oder der Schlacke oder eines Alkali (Magnesia)-Aufschlusses. Schon Graham hat gezeigt, daß man mit Gelatinelösungen verschiedene Kieselsäuresole unterscheiden kann. Vortr. hat seit 1912

⁵⁾ Die Vorträge erschienen ausführlich im Archiv f. Eisenhüttenwesen.

in industriellem Maßstab aus nicht filtrierenden Metallsalzlösungen durch Leimzugabe Kieselsäure ausgeflockt, wodurch die Flüssigkeiten rasch filtriert werden konnten⁹⁾. Die Übertragung dieses Verfahrens auf analytische Zwecke war naheliegend. Später haben dann russische Chemiker⁷⁾ Gelatine für den gleichen Zweck empfohlen; anfangs 1940⁸⁾ haben dann Weiß u. Sieger⁸⁾ ausführlich über das Verfahren berichtet.

Der Zeitaufwand für die Durchführung einer Fällung mit Gelatine bis zur Filtration beträgt 20–45 min (10 min Kochen der sauren Auflösung des Eisens usw., 5 min für Fällung mit Gelatine, 5–20 min Stehenlassen); für das Eindampfverfahren bis zur Filtration werden 115–175 min benötigt (Eindampfen der sauren Lösung zur Trockne 30 min, Aufnehmen in Salzsäure 5 min, 2. Eindampfung 10 min, Erhitzen auf 150° 60–120 min, Aufnehmen in Salzsäure 5 min, Verdünnen und Aufkochen 5 min).

Fällungsmittel: für industrielle Zwecke Leim, der durch Wässern gereinigt und angequollen werden soll; für analytische Zwecke Gelatine, 1½–5%ige Lösung, am besten täglich frisch zu bereiten; man kann auch feste Gelatine verwenden, die man auf die zu fällende Flüssigkeit bei höchstens 70° aufwirft und schmelzen läßt. Hausenblase (2 Tage gequollen, dann durch schwaches Erwärmen gelöst) ist ebenso gut brauchbar wie Gelatine.

Zur Fällung von 1 g Kieselsäure (SiO₂) benötigt man höchstens 0,1 g Gelatine.

Fällungsbedingungen: Die saure (HCl oder HNO₃) Lösung muß 10 min lang gekocht werden; die Flüssigkeit sei möglichst konzentriert, ausgeschiedene Salze (FeCl₃, NaCl, KCl) schaden bei der Fällung nicht; die Menge der freien Säure sei mindestens 20 Gew.-%, größere Konzentrationen sind günstig. Sodann gibt man nochmals 10 cm³ konz. Salzsäure zu und erhitzt bis zum Kochen, bei Anwesenheit von viel Salzen (insbesondere Eisensalzen) ist der Säurebedarf geringer (man löst 5 g Metall in 20 cm³ Salzsäure 1:1 bis 4:1), die zweite Zugabe von Säure ist bei Eisenanalysen unnötig. Nach Abkühlen der Flüssigkeit auf 60–70° tröpfelt man unter starkem Rühren 1 min lang die Gelatinelösung ein oder gibt ein abgepaßtes Stück fester Gelatine zu. Nach 10–20 s muß sich die Kieselsäure so absetzen, daß ein klarer Spiegel vorhanden ist. Man läßt dann noch 5–30 min lang stehen, verdünnt auf das doppelte Volumen, filtriert durch ein Weißbandfilter, wäscht mit warmem Wasser aus, verascht naß, glüht auf 1200° und wägt. Bei Analyse gewöhnlicher Eisen- und Stahlsorten ist Abrauchen mit Flußschwefelsäure nicht nötig, da der Abrauchrückstand meistens weniger als 1 mg beträgt.

Alkalien, Magnesium-, Kalk-, Eisen-, Mangan-, Chrom-, Nickel-, Kupfer- usw. Salze sind unschädlich, auch Schwefelsäure und Phosphorsäure sind ohne Nachteil.

Wolframsäure wird durch Gelatine mit der Kieselsäure zusammen ausgefällt und kann nach Abrauchen im Rückstand als WO₃ gewogen werden; bei Anwesenheit von Weinsäure bleibt Wolframsäure in Lösung (wie ein Diskussionsredner mitteilte). Molybdänsäure fällt nur in schwach saurer Lösung (weniger als 1% HCl) und durch große Gelatinezugabe (1 g MoO₃ erfordert 1,3 g Gelatine); darauf ist bei Phosphorbestimmungen nach der Molybdänmethode Rücksicht zu nehmen, indem man die Lösung mit konz. Salpetersäure kocht zur Zerstörung der Gelatine (Diskussion).

Von Zirkon wird nur so viel gefällt als Phosphorsäure zur Bildung eines unlöslichen Komplexes vorhanden ist, der beim Glühen als ZrP₂O₇ nach dem Abrauchen der Kieselsäure zur Wägung gelangt.

Titan verhält sich gegenüber Phosphorsäure ähnlich (Ti₂P₂O₇), jedoch darf die Flüssigkeit nicht mehr als 3% HCl enthalten, anderenfalls bleibt Titan in Lösung. Bei genügender Verdünnung fällt alles Titan als Ti(OH)₄ aus.

Die vom Vortr. ausgeführten Vergleichsanalysen (mit Materialien und Analysen von Krupp sowie mit Normalstählen des Materialprüfungsamtes) zeigten im allgemeinen gute Übereinstimmung mit den Testproben; nur bei Ferrosilicium waren Unterschiede bis zu 1,3% Si vorhanden.

Gelatine und Leim und Hausenblase sind auch geeignet zur Filtrierbarmachung von Sulfiden (ZnS, MoS₂, As₂S₃ usw.) und Niob-Tantalsäure sowie Titansäure, überhaupt zur Abscheidung schlecht filtrierender Substanzen, sofern die betreffende Flüssigkeit schwach bis stark sauer ist.

Dr. H. Kaiser, Jena: *Der Einsatz spektrochemischer Schnellverfahren in der Großindustrie.*

Der Vortrag brachte im wesentlichen einen Bericht über das spektrochemische Schnellverfahren, das im Ford-Werk in Detroit zur Analyse legierter Stähle benutzt wird. Die Entwicklung dieses Verfahrens, das heute in mehreren großen Werken gebraucht wird, ist der Zusammenarbeit von Physikern der Universität von Michigan (Ann Arbor) mit Ingenieuren der beteiligten Werke zu verdanken. Im Ford-Werk in Detroit z. B. können legierte Stähle auf die 7 Elemente: Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Si, W innerhalb von

6 min nach dem Eingang der Proben im Laboratorium analysiert werden. Der mittlere Fehler der Analyse beträgt dabei 1–2% vom Gehalt⁹⁾.

Die wirtschaftliche Bedeutung dieser Analysenverfahren kann kaum unterschätzt werden. Es ist möglich, das Schmelzgut für jeden Guß vorher genau auf die richtige Zusammensetzung zu prüfen und dadurch unzulässige Abweichungen und grobe Irrtümer zu entdecken. Gegenüber anderen Vorprüfungen konnten die Wartezeiten vor dem Abstich erheblich verkürzt werden.

Lichtbilder und ein Werksfilm aus dem Ford-Werk zeigten die Einrichtungen des dortigen Laboratoriums und seine Arbeitsweise. Die Proben werden in der Gießerei in kleinen Kokillen gegossen und rasch gekühlt. Die Proben sind kleine Stäbchen von 3 mm Dicke und 25 mm Länge. Sie werden durch Rohrpost in längstens 2½ min zum Laboratorium befördert. Dort wird an 2 Stäbchen eine schwach konische Fläche angeschliffen. Darauf werden die Stäbchen mit einer Einsatzlehre, die für den richtigen Abstand sorgt, in ein Funkenstativ eingesetzt und 45 s lang abgefunkt. Von dieser Zeit sind 25 s Vorfunk- und 20 s Belichtungszeit.

Der Funkenerzeuger arbeitet nach dem Feußnerschen Prinzip mit einer rotierenden Funkenstrecke. Der Spektrograph steht in der Dunkelkammer. Das Licht des Funkens fällt durch ein Loch in der Dunkelkammerwand auf den Spalt des Spektrographen. Die Platte wird mit einer einfachen Klappvorrichtung an den Spektrographen angelegt, so daß kein Zeitverlust durch Laden und Entladen der Kassette entsteht. Der photographische Prozeß ist besonders durchgearbeitet worden. Das Entwickeln, Wässern und Trocknen der Platte erfordern nicht mehr als 3–4 min Zeit. Darauf wird die trockene Platte in einem Photometer ausgemessen. Die Messung und ihre Auswertung wird von 2 Mann durchgeführt. Der eine liest die Photometerausgänge für die verschiedenen Linien ab, der andere wertet sie mit Hilfe eines besonderen Rechengengerätes aus. Die Auswertung geht in 2 Stufen vor sich. Zunächst wird ein Satz von ausgewählten Eisenlinien gemessen, deren Intensitätsverhältnisse bekannt sind. Diese Messung liefert den Zusammenhang zwischen den Photometerablesungen für die gerade vorliegende Platte und den Intensitätsverhältnissen, also eine Intensitätskennlinie der Platte. Um den Gehalt an einem bestimmten Element, z. B. Cr, zu bestimmen, werden wie üblich eine Cr-Linie und eine zugehörige Eisenlinie gemessen. Der Zusammenhang zwischen dem Cr-Gehalt und dem Intensitätsverhältnis dieses Analysenlinienpaares ist vorher ein für allemal mit Hilfe von geeichten Proben festgelegt worden. Es ist also nicht notwendig, zu jeder unbekannten Probe eine Reihe von geeichten Proben mit aufzunehmen, weil mit Hilfe der Intensitätskennlinie die wahren Intensitätsverhältnisse gemessen werden können. Dadurch wird eine wesentliche Zeitersparnis erreicht.

Die große Geschwindigkeit in der Durchführung der Messung ist der Erfolg jahrelanger Kleinarbeit, in der jeder einzelne Schritt des Meßverfahrens durchgearbeitet wurde. Besondere Zeitersparnisse werden erzielt durch die Abkürzung des photographischen Prozesses, die zweckmäßige Art der graphisch durchgeführten Auswertung und durch die Auswahl der Anregungsbedingungen. Hier ist besonders das Zusammenwirken der Entladungsart mit der Elektrodenform zu erwähnen: Die Funkenentladung ist sehr intensiv, gestattet daher sehr kurze Belichtungszeiten. Wegen der konischen Elektrodenform bearbeitet der Funken nur eine Ringzone auf der Elektrodenoberfläche, deren kleine, aber über einen weiten Bereich der Probe verteilte Fläche nur kurze Vorfunkzeiten erfordert.

Im Vortrag und in der sich daran anschließenden Aussprache wurde besonders betont, daß es sich bei diesem Bericht um das Laboratorium eines Riesenbetriebes handelt, in dem in rascher Aufeinanderfolge Proben immer gleicher Art analysiert werden müssen. — Eine unmittelbare Übertragung der hier gewonnenen Erfahrungen auf die Verhältnisse in deutschen Eisenwerken ist nicht ohne weiteres möglich. Jedoch kann man aus vielen Einzelheiten Anregungen entnehmen, wie solche Verfahren auch bei anders gearteten Aufgaben durchgeführt werden können. Im Ford-Laboratorium arbeiten laufend 4 Mann. Dieser Personalaufwand ist im wesentlichen durch die Zahl der ankommenden Proben bestimmt und keine Eigentümlichkeit des Meßverfahrens. Es erscheint durchaus möglich mit ein oder zwei Mann zu arbeiten, ohne daß der Zeitaufwand der einzelnen Analysen wesentlich erhöht wird. Lediglich die Auswertung wird etwas mehr Zeit erfordern. In der Campbell Wyant and Cannon Foundry in Muskegon Mich. wird z. B. mit 2 Mann gearbeitet. Obschon hier nicht in demselben Maße auf Schnelligkeit geachtet wird wie bei Ford, können die Analysen in 8 min durchgeführt werden.

Neuerdings ist es in Amerika auch gelungen, Tiefziehbleche auf geringfügige Verunreinigungen quantitativ zu untersuchen. Hierbei wird als Lichtquelle eine besondere Bogenentladung verwendet. Die Genauigkeit ist sehr befriedigend, der Zeitbedarf gering.

⁹⁾ Später (1928) zum Patent angemeldet: D. R. P. 636945 (Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt vorm. Roessler, Frankfurt a. M.).

⁷⁾ Tsarareff u. Buitschkoff, Chem. Ztbl. 1936 I, 1634, 3182; Z. analyt. Chem. 103, 349 (1935); W. Wepritzka, Chem. Ztbl. 1937 I, 1233; A. J. Ponomarew, ebenda 1938 II, 2625.

⁸⁾ L. Weiß u. L. Sieger, Die Fällung der Kieselsäure durch Gelatine. Z. analyt. Chem. 119, 245 (1940).

⁹⁾ D. h. in ½ aller Fälle ist der Fehler des Analysenverfahrens kleiner als der angegebene mittlere Fehler. Ein Fehler, der doppelt so groß ist, wie der mittlere Fehler, kommt im Durchschnitt unter 100 Messungen 4½ mal vor; ein Fehler vom 3fachen Betrage des mittleren Fehlers ist unter 1000 Messungen in nur 3 Fällen zu erwarten.

Angesichts der Notwendigkeit, mit kostbaren Rohstoffen zu sparen und bei der steigenden Verwendung von Altmittel erscheint die Einföhrung ähnlicher zuverlässiger Schnellverfahren in die deutsche Metallindustrie wichtig und als lohnende Aufgabe.

Dr. O. Schließmann, Essen: *Über die spektralanalytische Nachweisempfindlichkeit von Legierungsbestandteilen in Stahl und Eisen.*

Bei dem unwägar geringen Stoffverbrauch der technischen Emissionsspektralanalyse werden bei Bestimmung niedriger Konzentrationsstufen außerordentlich hohe Anforderungen an die Nachweisempfindlichkeit gestellt. Die erhebliche Verschiedenheit dieser Nachweisgrenzen beschränkt daher mitunter den analytischen Anwendungsbereich, so daß ihre Höhe für die Auswertung bekannt sein muß. Über diese durch Reihenaufnahmen von abgestuften Gehalten ermittelten Grenzwerte der üblichen Legierungsbestandteile wird in vergleichender Gegenüberstellung berichtet.

Sie betreffen die beim Abfunken gelöster Proben auf Kohle als Trägerelektrode ermittelten Erfassungsgrenzen, welche auf spektrographischem Weg in reiner Lösung wie auch bei Zusatz zu einer 10%igen Lösung von Aluminium und 10%igen Lösung von Eisen bei vergleichbaren Arbeitsbedingungen zu erreichen sind. Hierdurch wird sowohl die durch die Anwesenheit des Grundstoffes allein als auch bei Eisen die durch Überlagerung der empfindlichen Restlinien verminderte Empfindlichkeit dargelegt.

Die bei unmittelbarer Anregung des Probegutes auftretenden Nachweisgrenzen werden für die Metalloide Arsen, Bor, Kohlenstoff, Schwefel und Silicium neben den geeigneten Analysenlinien mitgeteilt und auch die durch erhöhte Dispersion und Anregung im Bogenlicht mögliche Erweiterung dargestellt. Bei den metallischen Legierungsbestandteilen werden die im Funkenlicht durch Quarz- und Glasspektrographen erzielbaren Grenzwerte gegenübergestellt und damit die gegenseitige Ergänzung der Leistungsfähigkeit von Glas- und Quarzspektrograph bei der technischen Analyse veranschaulicht. Für die visuellen Prüfverfahren wird die unmittelbare Beobachtung der Lichtquelle mit einem 2-Prismen-Handspektroskop und einem 3-Prismen-Steinheilgerät erhöhter Auflösung durchgeführt. Im Bogenlicht liegen die Nachweisgrenzen der verschiedenen Legierungsbestandteile, mit Ausnahme von Nickel und Wolfram unter 0,1%. Im Funkenlicht sind durch geeignete Arbeitsbedingungen (hohe Kapazität, Einschaltung von Selbstinduktion, Art der Lichtführung) ebenfalls befriedigende Nachweisgrenzen zu erreichen. Bei erhöhter Auflösung wird mit Ausnahme von Nickel und Wolfram eine Nachweisgrenze von mindestens 0,2% festgestellt. Durch einige Abbildungen über die Durchführung dieser Arbeitsweise im Industrielaboratorium und im Betrieb, welche mittels Handspektroskop und leicht transportablen Anordnungen für Funkenerzeugung auch an schwer beweglichen Stücken vorgenommen werden kann, wird der Anwendungsbereich ergänzend erläutert.

P. Klinger, Essen: *Die Bestimmung des Molybdäns im Stahl.*

Der Unterausschuß für die Untersuchung von Sonderstählen des Chemikerausschusses des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute hat sich im letzten Jahrzehnt mit der kritischen Überprüfung der Verfahren zur Bestimmung des Molybdäns im Stahl befaßt. An der Gemeinschaftsuntersuchung, über deren Ergebnisse *P. Klinger*¹⁰⁾, Essen, berichtete, beteiligten sich 8 Laboratorien. Es wurden die bei Beginn der Untersuchung im Schrifttum vorhandenen sowie eine Reihe der im Laufe der Untersuchung bekanntgewordenen Verfahren überprüft.

Bei den gewichtsanalytischen Bestimmungen (Fällung mit Schwefelwasserstoff als Sulfid mit und ohne Druckflasche in saurer bzw. ammoniakalischer Sulfosalzlösung mit der Endbestimmung des Molybdäns als Trioxyd, Disulfid oder Bleimolybdat) ergab sich, daß mit einem lebhaften Schwefelwasserstoffstrom gefällt und eine bestimmte Säurekonzentration eingehalten werden muß. Empfohlen wird die Fällung mit Schwefelwasserstoff in saurer Lösung mit anschließender Bestimmung als Molybdäntrioxyd oder Umfällung als Bleimolybdat.

Von den maßanalytischen Verfahren zeigten die Titrations mit Kaliumpermanganat (nach Extraktion mit Natronlauge oder Fällung mit Schwefelwasserstoff und Reduktion mit Zink bzw. Zinkamalgam) gute Übereinstimmung, die Ergebnisse bei der Titration mit Eisenchlorid und Methylenblau waren dagegen unbefriedigend bzw. unbrauchbar.

Unter den colorimetrischen Bestimmungen waren die Farbreaktionen mit Kaliumrhodanid bei Reduktion mit Zinnchlorür (Extraktion mit Äther oder Natronlauge) und mit Phenylhydrazin brauchbar, während das Xanthogenatverfahren versagte.

Die Überprüfung des Einflusses der Begleitelemente Kupfer, Wolfram, Vanadin, Chrom, Nickel und Kobalt auf die untersuchten Bestimmungsverfahren ergab, daß bei Anwesenheit von

Kupfer bei den gewichtsanalytischen Verfahren, mit Ausnahme des Bleimolybdatverfahrens, die übliche Arbeitsweise abgeändert werden mußte. Bei den anderen Elementen wurde bis auf das Verfahren der Fällung in alkalischer Lösung kein Einfluß festgestellt.

Von potentiometrischen Verfahren zur Bestimmung des Molybdäns wurden die reduktometrische Titration mit Zinnchlorür, die oxydimetrische Titration mit Kaliumchromat (nach Reduktion mit Zink und Chromchlorür) und die Reduktion mit Titantrichlorid gemeinsam überprüft. Während bei der Reduktion mit Zinnchlorür etwas größere Schwankungen auftraten, war die Übereinstimmung bei den beiden anderen Verfahren gut, so daß sie als gleichwertig zu bezeichnen sind. Durch die anderen genannten Begleitelemente werden sie nicht beeinflusst.

Die bei den colorimetrischen Verfahren untersuchte Farbreaktion mit Kaliumrhodanid nach Reduktion mit Zinnchlorür kann auch photometrisch gemessen werden. Die photometrische Arbeitsweise wurde an den schon potentiometrisch untersuchten einfach- und mehrfach legierten Stahlproben überprüft, sie ergab brauchbare Ergebnisse, nur bei Anwesenheit größerer Mengen Vanadin muß von der üblichen Arbeitsvorschrift abgewichen werden. Die photometrische Bestimmung eignet sich besonders gut als Schnellbestimmung.

Die Untersuchungsergebnisse wurden durch ein reichhaltiges Zahlenmaterial belegt, auf das hier nur hingewiesen werden kann.

Dr. Quandt, Dortmund: *Über die photometrische Kupferbestimmung im Stahl.*

Die kritische Prüfung der bisher bekannten Verfahren zur colorimetrischen Bestimmung des Kupfers im Stahl führte zu dem Ergebnis, daß diese Verfahren entweder infolge Störung der Farbreaktion durch andere Legierungselemente des Stahls nicht immer einwandfreie Werte lieferten oder bei genügender Genauigkeit sich noch nicht so schnell durchführen ließen, wie es bei der Überwachung des Schmelzvorganges in den Stahlwerksbetrieben erwünscht ist. Auch eine Reihe weiterer Farbreaktionen, die im Schrifttum für den qualitativen Nachweis des Kupfers empfohlen werden, erwies sich als nicht geeignet für eine schnelle Kupferbestimmung im Stahl, weil neben Kupfer auch andere Begleitelemente des Stahls, insbesondere Nickel, Färbungen ergaben und daher diese Reaktionen bei der Stahlanalyse nicht ohne vorherige zeitraubende Trennungen anwendbar waren.

Für die weiteren Versuche wurde auch die zum mikroanalytischen Nachweis des Kupfers vielfach Verwendung findende Rubeanwasserstoffsäure herangezogen. Es gelang, diese an sich für die photometrische Bestimmung nicht brauchbare Fällungsreaktion durch Zusatz von Gelatine als Schutzkolloid in eine Farbreaktion umzuwandeln. Die Reaktion ließ sich in Gegenwart von Eisen und der wichtigsten Legierungsbestandteile des Stahls durchführen. Der Einfluß der zunächst störenden Elemente Nickel, Kobalt, Molybdän und Vanadin konnte durch Wahl eines geeigneten Säuregrades bzw. Abscheidung des Vanadins als Manganvanadat ausgeschaltet werden. Durch Zusatz von Natriumfluorid wurde die die Photometrierung störende Eigenfärbung der Eisensalze beseitigt.

Die nach dem neuen photometrischen Verfahren gefundenen Kupferwerte stimmten mit den gewichtsanalytisch ermittelten gut überein. Das Verfahren läßt sich in 15–20 min durchführen, also bedeutend schneller, als die Kupferbestimmung auf gewichtsanalytischem oder maßanalytischem Wege möglich ist. Gegenüber dem maßanalytischen Verfahren, das wegen seiner verhältnismäßig schnellen Durchführbarkeit heute vielfach angewandt wird, hat das photometrische noch den Vorteil, daß hierbei das jetzt schwer beschaffbare Kaliumjodid nicht benötigt wird.

G. Thanheiser und R. Paulus: *Untersuchungen über den Einfluß der Eisenverdampfung auf die Sauerstoffbestimmung im Ferrowolfram nach dem Heißextraktionsverfahren.*

Bei der Nachprüfung der Sauerstoffbestimmung im Ferrowolfram im Kaiser-Wilhelm-Institut für Eisenforschung wurde von *G. Thanheiser* und *R. Paulus* bei der Sauerstoffbestimmung von Leitproben bekannten Sauerstoffgehaltes in Gegenwart von Ferrowolfram eine starke Metallverdampfung beobachtet, die als Ursache für die zu niedrig gefundenen Sauerstoffwerte erkannt wurde. Die Untersuchung des Metallbeschlages ergab, daß beim Schmelzen von Ferrowolfram im Graphittiegel reines Eisen in einem Maße verdampft, wie es bei den gewöhnlich benutzten kohlenstoffreichen Schmelzen bei weitem nicht beobachtet wird. Gleichzeitig mit der Eisenverdampfung wird die Schmelze im Graphittiegel stark aufgekohlt. Ferrowolfram mit hohem Wolfram- und niedrigem Eisen- und Kohlenstoffgehalt zeigt eine besonders starke Eisenverdampfung.

¹⁰⁾ Arch. Eisenhüttenwes. 14, Heft 4, S. 177/177 [1940/41]; Chem. Aussch. Ber. 140.

Röntgenuntersuchungen von Ferrowolframproben verschiedener Zusammensetzung vor und nach der Eisenverdampfung ergaben, daß das verdampfbare reine Eisen aus dem Eisen-Wolfram-Doppelcarbid herrührt, welches durch Kohlenstoffaufnahme in W_2C und freies Eisen umgewandelt wird. Letzteres hat bei den benutzten Temperaturen und Druckbedingungen einen genügend hohen Dampfdruck, um in starkem Maße zu verdampfen, bevor es durch den in den zähen Schmelzen von der Tiegelwandung langsam herandiffundierenden Kohlenstoff abgeunden wird. Wird der Kohlenstoffzutritt unterbunden, wie etwa beim Schmelzen von Ferrowolfram in einem Berylliumoxydtiegel, so unterbleibt der Zerfall des Eisen-Wolfram-Doppelcarbids und infolgedessen auch die Eisenverdampfung. Die Verdampfung des Eisens läßt sich auch beim Schmelzen im Graphittiegel weitgehend unterdrücken, wenn durch innigste Vermischung von Kohlenstoff und Ferrowolframpulver die Diffusionswege verkürzt werden und die Temperatur langsam gesteigert wird. In diesem Fall wird das durch den Zerfall des Doppelcarbids frei werdende Eisen durch den Kohlenstoff frühzeitig abgeunden.

Die erhaltenen Versuchsergebnisse sprechen für eine Zusammensetzung des im Ferrowolfram vorkommenden Doppelcarbides, die der Form Fe_3W_2C entspricht. Für die Durchführung der Sauerstoffbestimmung ist es erforderlich, das Ferrowolfram in eine hochgekohlte Eisenvorschmelze einzuwerfen; dadurch wird die starke Eisenverdampfung unterdrückt. Von großem Einfluß auf die Wirksamkeit des Beschlages ist auch in diesem Fall die Art der Kühlung. Wird dieser durch eine Kupferschlangente gekühlt, an Stelle der unmittelbaren Wasserkühlung, so ist der Einfluß des Eisenbeschlages auf die Sauerstoffbestimmung bedeutend schwächer. Durch die angegebene Arbeitsweise, Einwerfen des Ferrowolframs in eine kohlenstoffreiche Vorschmelze und Benutzung einer Kupferschlangente zur Kühlung des Quarzrohres ist eine einwandfreie Bestimmung des Gesamtsauerstoffes in Ferrowolfram nach dem Heißextraktionsverfahren möglich.

G. Thanheiser und J. Heyes: Die spektralanalytische Untersuchung kleiner Flächenelemente. (Vorgetragen von J. Heyes.)

In der Metallographie und Werkstoffkunde ebenso wie in der Mineralogie ist die Feststellung der chemischen Zusammensetzung von Einschlüssen und Gefügebestandteilen oft von großer Wichtigkeit. Die geringe Ausdehnung der zu untersuchenden Objekte, die oft nur wenige hundertstel Millimeter groß sind, macht eine chemische Analyse meist unmöglich.

Bisher sind nur wenige Versuche unternommen worden, mikroskopisch kleine Einschlüsse zu analysieren. So entfernte Moritz¹¹⁾ die zu untersuchenden Stellen mit kleinen Bohrern aus der Probe und prüfte den Bohrstaub spektralanalytisch im Kohlebogen. Von v. Hamos¹²⁾ wurde ein röntgenspektrographisches Verfahren angegeben, das aber nur verhältnismäßig große Strukturunterschiede zu erfassen erlaubt.

Scheibe und Martin¹³⁾ gaben ein spektralanalytisches Verfahren an, das wegen des neuartigen Weges, auf dem sie die Untersuchung kleinster Oberflächenelemente erreichten, sehr beachtenswert ist.

Um die Ausdehnung des Funkens herabzusetzen und die Einschlagstelle zu verkleinern, schwächten sie seine Intensität durch Einschalten eines großen Widerstandes in den Entladungskreis und Herabsetzen der zum Funken parallel liegenden Kapazität auf einen Wert von ungefähr 25 cm. Sie stellten weiterhin fest, daß die Benutzung von hochgespanntem Gleichstrom an Stelle des sonst üblichen Wechselstroms eine geringere Ausdehnung der vom Funken erfaßten Fläche zur Folge hatte. Die Schwächung der Funkenintensität versuchten sie dadurch auszugleichen, daß sie den Funken an die Stelle des Spaltes setzten. Dadurch erreichten sie zwar eine hervorragende Ausnutzung der Lichtintensität des Funkens, gaben aber andererseits die durch den Spalt bedingte gute Liniendefinition auf, was gerade bei linienreichen Spektren von Nachteil ist. Die Funkenstrecke war bei ihnen in eine gasdichte Kammer eingebaut, die zur Vermeidung der Oxydation der vom Funken erfaßten Fläche mit einem neutralen Gas gefüllt war.

Versuche im Kaiser Wilhelm-Institut für Eisenforschung führten zu der Erkenntnis, daß man eine Begrenzung des Funkens auch durch Herstellung kleiner Löcher in einem Isolator, der zweckmäßig aus Glimmer bestand, erzielen kann. Hierzu wurden kleine Bohrer entwickelt, die einen Durchmesser der Spitze von 0,01 mm aufwiesen. Die Herstellung dieser Bohrer erfolgte einmal durch anodisches Abätzen einer gewöhnlichen Nähnaedel, weiterhin aber auch durch Abschleifen eines dünnen Stahlstiftes auf einer Rundschleifmaschine. In beiden Fällen wurden Bohrer erhalten, die allen Anforderungen entsprachen.

Das Bohren der Löcher im Glimmer erfolgt mit einer Tourenzahl der Bohrmaschine von 5000 U/min. Um die Löcher möglichst klein zu halten, wird die an sich konische Bohrnadel nach dem Durchtritt durch das Glimmerplättchen sofort zurückgezogen. Es ist nicht einfach, den Durchtritt der Nadelspitze durch das Glimmerplättchen zu erkennen. Um das zu erleichtern, wird das Glimmerplättchen über eine Vertiefung in einer Eisenplatte gelegt, die einen Quecksilbertropfen enthält, dessen Meniskus etwas über die Oberfläche der Platte herausragt. Durch das Auflegen des Plättchens wird der Tropfen flachgedrückt. Liegt zwischen Tropfen und Nadelspitze eine Potentialdifferenz, so ist der Durchtritt der Nadelspitze am Ausschlag eines Instrumentes zu erkennen. Die auf diese Weise durchbohrten Glimmerplättchen werden mit Kollolith auf die Probe aufgeklebt. Hierzu wird die Probe erwärmt, ein Körnchen festes Kollolith aufgelegt und das Plättchen auf das in der Wärme sich verflüssigende Kollolith aufgelegt. Unter dem Mikroskop wird das Plättchen mit einer Pinzette so lange verschoben, bis das Bohrloch sich über der abzufunkenden Stelle befindet. Beim Erkalten der Probe erhärtet das Kollolith. Das in das Bohrloch eingedrungene Kollolith wird durch Abtupfen mit Aceton entfernt, bis zwischen der Probe und einer über das Loch gehaltenen Gegenelektrode bei geringer Stromintensität ein Funkenübergang erfolgt. Die Probe wird sodann auf einen Kreuztisch dicht vor den Spektrographenspalt gelegt, um möglichst wenig Licht zu verlieren. Da der Funke nur eine sehr geringe Ausdehnung hat, ist es erforderlich, ihn in die optische Achse des Spektrographen zu justieren.

Hierzu wird an die Stelle der Kassette eine Quecksilberbogenlampe gesetzt, so daß aus dem Spektrographenspalt ein feiner Lichtstrahl in der Richtung der optischen Achse austritt. Dieser Lichtstrahl wird an der etwas geneigt auf dem Kreuztisch liegenden Probe reflektiert und kann mit einer Lupe beobachtet werden. Soll nun das Loch in dem aufgeklebten Glimmerplättchen in die Achse justiert werden, so wird an eine Elektrode, die isoliert an der Lupe befestigt ist und deren Spitze bei Betrachtung durch die Lupe scharf erscheint, die Funkenspannung angelegt und der von der Elektrode durch das Loch im Glimmer zur Probe übergehende Funke beobachtet. Im allgemeinen wird die Einschlagstelle des Funkens neben dem von der Quecksilberlampe herrührenden Lichtstreifen auf der Probe zu sehen sein. Der Funke befindet sich dann in der optischen Achse des Spektrographen, wenn durch Verschieben der Probe dafür gesorgt wird, daß der Funke in den feinen Lichtstreifen einschlägt.

Die Festlegung der besten Anregungsbedingungen gestaltete sich außerordentlich schwierig. War der Funke zu intensiv, so zerstörte er das Glimmerplättchen. Bei Herabsetzung der Intensität erhielt man nur das Bandenspektrum der Luft. Wegen der großen Zahl der veränderlichen Versuchsbedingungen: Belichtungszeit, Kapazität, Spannung, Widerstand, Elektrodenabstand u. a. mehr, war das Aufsuchen der besten Bedingungen erst nach langwierigen Versuchsreihen möglich. Es geschah häufig, daß unter denselben Versuchsbedingungen ohne erkennbaren Grund das Linienspektrum in ein Bandenspektrum überging. Unter den nachfolgend gekennzeichneten Versuchsbedingungen sind aber bei einer Belichtungszeit von 1 min intensive und reproduzierbare Spektren zu erhalten.

Die Hochspannung wird von einem Feußnerschen Funken-erzeuger geliefert, dessen Kapazität und Selbstinduktion abgeschaltet sind. Zur Regulierung des Primärstromes liegt im Primärkreis des Transformators ein Widerstand. Durch einen im Hochspannungskreis liegenden Flüssigkeitswiderstand von 40000 Ω wird die Intensität des Funkens herabgesetzt. Parallel zur Funkenstrecke liegt dabei eine Kapazität von 400 cm. Bei gleichbleibendem Abstand der Gegenelektrode von der Probe (0,5 mm) wird der Primärstrom so einreguliert, daß ein diskontinuierlicher Funkenstrom übergeht.

V Versuchsergebnisse.

Als erstes wurden nach diesem Verfahren schmale dunkle Einschlüsse im Stahl von einer Breite von 0,015 mm untersucht. Aus dem Auftreten der Bleilinie 4057,8 konnte auf das Vorhandensein dieses Elementes in den Einschlüssen geschlossen werden, während im Spektrum des Grundgefüges die Bleilinie nicht beobachtet werden konnte. Ein anderer Einschuß von 0,02 mm Breite und 0,05 mm Länge zeigt im Spektrum außerordentlich kräftig die Nachweislinien des Mangans, die im Spektrum des Grundgefüges fehlen. Interessant war das Ergebnis am Schliff einer Metallprobe, die ziemlich viel Schwefel neben wenig Titan enthielt. Dabei konnte das Titan nur in den sulfidischen Einschlüssen, nicht dagegen in der Grundmasse festgestellt werden. Ähnlich verhielten sich Mangan und Kupfer, die ebenfalls eine weitgehende Anreicherung in den Sulfideinschlüssen erkennen ließen. An zwei weiteren Proben, deren eine 0,06% V, die andere 0,12% Nb enthielt, konnte gezeigt werden, daß die Linien der beiden Elemente nur in den Spektren der Einschlüsse zu finden waren, nicht dagegen in denen der Grundmasse.

¹¹⁾ Moritz, Zbl. Mineral., Geol., Paläont., Abt. A. 1929, 251; 1932, 250.

¹²⁾ v. Hamos, Metallwissen., Metallwiss., Metalltechn. 15, 543 [1933].

¹³⁾ G. Scheibe u. I. Martin, Spectrochim. Acta [Berlin] 1, 47 [1933].