

Elektrolytische Isolierung intermetallischer Eisen-Zink-Verbindungen und Bestimmung der Löslichkeit einiger Metalle in diesen Verbindungen

Von Dietrich Horstmann und Hanns Malissa in Düsseldorf

Mitteilung aus dem Max-Planck-Institut für Eisenforschung, Abhandlung 670

Bericht Nr. 23 des Gemeinschaftsausschusses Verzinken des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute und der Forschungsgesellschaft Blechverarbeitung

Entwicklung eines Verfahrens zur elektrolytischen Isolierung von δ_1 - und ζ -Kristallen des Systems Eisen-Zink aus einer Zinkgrundmasse. Verfahren zur mikrochemischen Bestimmung von Eisen, Aluminium, Antimon, Blei, Kadmium, Kupfer und Zinn in diesen isolierten Kristallen. Abhängigkeit der Gehalte dieser Metalle in den δ_1 - und ζ -Kristallen vom Metallgehalt der Zinkschmelze.

Die Anwendung der von P. Klinger und W. Koch¹⁾ entwickelten elektrolytischen Isolierungsverfahren hat bei der Aufklärung gefügeanalytischer Verfahren bereits zu wertvollen Erkenntnissen geführt. So war es möglich, neben Verbindungen von Metallen mit Nichtmetallen auch intermetallische Verbindungen, wie z. B. die σ -Phase, zu isolieren. Daher erschien es angebracht, auch bei anderen metallkundlichen Fragen von diesem Verfahren Gebrauch zu machen.

Der Angriff von Zinkschmelzen auf Eisen wird durch Legierungselemente, die in diesen beiden Metallen vorhanden sind, nach Art und Größe entscheidend beeinflusst. Dies dürfte zum Teil darauf zurückzuführen sein, daß diese Legierungselemente in einem gewissen Umfang mit den sich beim Angriff auf der Eisenoberfläche bildenden Eisen-Zink-

Zu diesem Zweck wurden bei hohen Temperaturen (etwa 650 bis 700°) in eisenhaltigen Zinkschmelzen verschiedene Mengen der genannten Metalle aufgelöst. Von diesen bei hohen Temperaturen homogenen Schmelzen wurden für die chemische Untersuchung Schöpfproben genommen. Die Schmelzen wurden nach dieser Probenahme langsam bis auf etwa 550° abgekühlt, wobei sich δ_1 -Kristalle des Systems Eisen-Zink bildeten, die sich am Boden des Tiegels absetzten. Von diesem Bodensatz wurde ebenfalls eine Probe für die Untersuchung entnommen. Anschließend wurde die Schmelze weiter bis auf etwa 480° abgekühlt und bei dieser Temperatur 16 h gehalten. Dabei wandeln sich die δ_1 -Kristalle entsprechend dem Dreiphasengleichgewicht $\delta_1 + \text{Schmelze} \rightarrow \zeta$ in ζ -Kristalle um. Von diesen ζ -Kristallen wurde ebenfalls eine Probe entnommen.

Bei allen diesen Proben handelt es sich um δ_1 - oder ζ -Kristalle, die von größeren Mengen Zink umschlossen sind (Bilder 1a und b). Zur einwandfreien Bestimmung der Fremdmittelgehalte ist es daher nötig, die Kristalle aus der Zinkgrundmasse zu isolieren. Aus grobkörnigen Proben lassen sich mitunter einzelne freiliegende Kristalle herausbrechen (Bilder 2a und b), doch zeigt sich, daß an der Oberfläche der Kristalle Zinkreste haften bleiben, die das Ergebnis der analytischen Untersuchung verfälschen. So wurden z. B. bei δ_1 -Kristallen, die aus technischem Hartzink heraus-

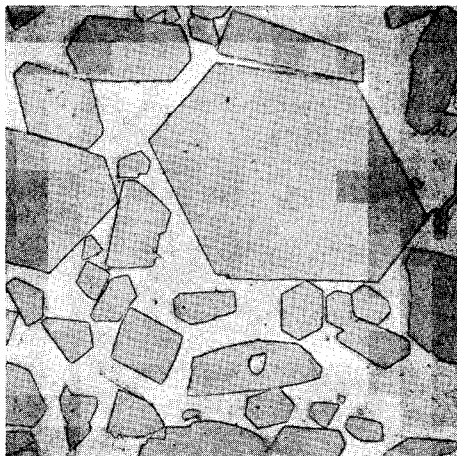


Bild 1a

100:1

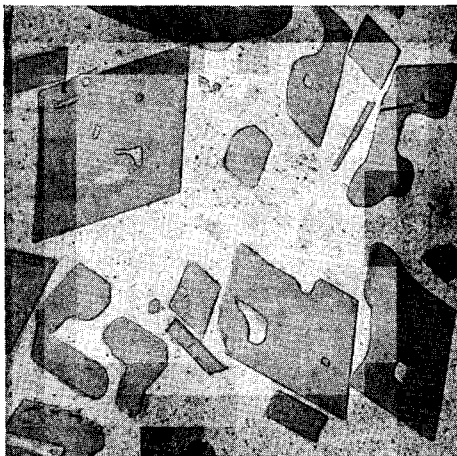


Bild 1b

100:1

Bilder 1a und 1b. Gefüge der Schöpfproben. δ_1 -Kristalle (Bild 1a) und ζ -Kristalle (Bild 1b) in einer Zinkgrundmasse

Legierungsschichten Mischkristalle bilden. Daher ist es notwendig, den Gehalt an Fremdmitteln, die in Verzinkungsbädern vorhanden sein können, wie Aluminium, Antimon, Blei, Kadmium, Kupfer und Zinn, in den Eisen-Zink-Verbindungen zu bestimmen.

gebrochen worden waren, nur 5,4% Fe statt mindestens 7,5% Fe und bei ζ -Kristallen nur 3,6% Fe anstatt 6,2% Fe gefunden. Man kann zwar versuchen, das an der Oberfläche haftende Zink mit verdünnter Salzsäure vorsichtig abzuheizen, doch werden die Kristalle nur so lange von der Säure nicht angegriffen, wie noch größere Mengen Zink auf ihrer Oberfläche vorhanden sind. Bei längerer Einwirkung der

¹⁾ Klinger, P., u. W. Koch: Beiträge zur metallkundlichen Analyse. Düsseldorf 1949.

Säure tritt eine Zersetzung der Kristalle ein. Um zu einem einwandfreien Ergebnis zu kommen und auch kleinere Kristalle untersuchen zu können, mußte daher nach einem anderen Verfahren gesucht werden.



Bild 2a

1 : 1 Bild 2b

3 : 1

Bilder 2a und 2b. Im Zinkbad frei gewachsene δ_1 -Kristalle (Bild 2a) und aus technischem Hartzink herausgebrochene Kristalle (Bild 2b)

Entwicklung eines Verfahrens zur elektrolytischen Isolierung

Im Eisen und in Stählen sind die zu isolierenden Bestandteile elektrochemisch edler als die metallische Grundmasse. Daher geht bei einer anodischen Auflösung praktisch nur

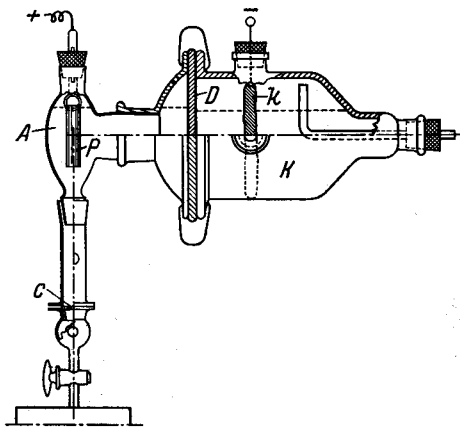


Bild 3. Versuchseinrichtung.

K = Kathodenraum, k = Kathode, D = Diaphragma,
P = Probe als Anode, A = Anodenraum, C = Zinkblech zum
Auffangen der isolierten Kristalle

das Metall in Lösung, während die herausgelösten Karbide oder Oxyde nicht angegriffen werden und sich am Boden des Gefäßes ansammeln. Die von P. Klinger und W. Koch¹⁾ für solche Isolierungen entwickelte Versuchseinrichtung ist in Bild 3 wiedergegeben. Wie die Untersuchungen von W. Katz²⁾ gezeigt haben, ist das elektrochemische Potential der Eisen-Zink-Verbindungen edler als das des Zinks ($Zn - 730 \text{ mV}$, $\zeta - 600 \text{ mV}$, $\delta_1 - 550 \text{ bis } -450 \text{ mV}$), so daß hier ähnliche Verhältnisse wie bei der Isolierung von Gefügebestandteilen aus Stahl vorliegen. Auf Grund dieser Tatsache war zu erwarten, daß

sich auch Eisen-Zink-Verbindungen aus einer Zinkgrundmasse elektrolytisch isolieren lassen würden.

Der Vorteil einer elektrolytischen Isolierung besteht darin, daß man die einzelnen Kristalle viel schonender freilegt, als es mit einer Säurebehandlung möglich ist, da man in einem neutralen Elektrolyten arbeiten und die Lösungsgeschwindigkeit nach Bedarf durch Wahl einer geeigneten Stromdichte einstellen kann. Diese muß so liegen, daß nur das Zersetzungspotential des aufzulösenden Zinks erreicht wird, nicht aber das der zu isolierenden Eisen-Zink-Verbindungen. Die notwendige Stromdichte kann dabei durch Tastversuche oder durch Aufnahme einer Stromdichte-Potential-Kurve ermittelt werden. Im vorliegenden Fall

ergab sich aus Tastversuchen die günstigste Stromdichte mit 5 bis 10 mA/cm^2 .

Bei der Durchführung einer elektrolytischen Isolierung kommt es wesentlich auf die Wahl eines geeigneten Elektrolyten an. Dieser muß so zusammengesetzt sein, daß er mit den gelösten Bestandteilen sekundär keine unlöslichen Niederschläge bildet und außerdem die freigelegten Gefügebestandteile nicht angreift. Ein in vielen Fällen brauchbarer neutraler Elektrolyt von P. Klinger und W. Koch¹⁾ enthält als wesentlichen Bestandteil 5% Natriumzitat. Das Natriumzitat bindet die bei der Auflösung entstandenen Metallionen in einem löslichen Komplex ab, so daß Ausscheidungen von Metallhydroxyden vermieden werden. Da außerdem durch die puffernde Wirkung des Zitrats der pH-Wert der Lösung gleichgehalten wird, ist die Gefahr gering, daß die Lösung die isolierten Gefügebestandteile angreift.

Die Ergebnisse der ersten Versuche zur Isolierung von Eisen-Zink-Verbindungen aus einer Zinkgrundmasse, bei denen ein solcher nur 5% Natriumzitat enthaltender Elektrolyt verwendet wurde, zeigten, daß sich kein Zinkhydroxyd ausscheidet, die entstandenen Zinkionen also zu einem löslichen Zitratkomplex abgebunden werden, daß sich aber die freigelegten Kristalle der Eisen-Zink-Verbindungen dunkel färben und teilweise zersetzt werden (Bilder 4a und b). Das Ergebnis einer Versuchsreihe zeigte, daß die Zersetzung der Kristalle von der Zeitdauer der Isolierung abhängt. Als Maß der Zersetzung der Kristalle kann der Eisengehalt des

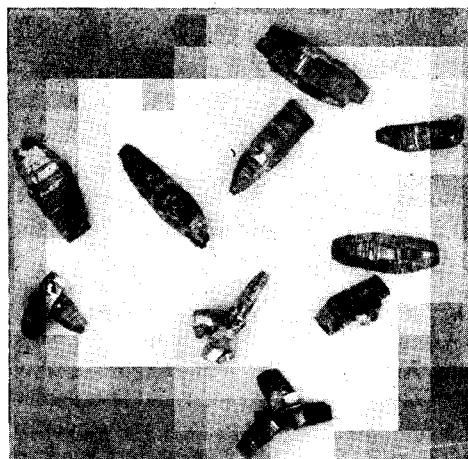
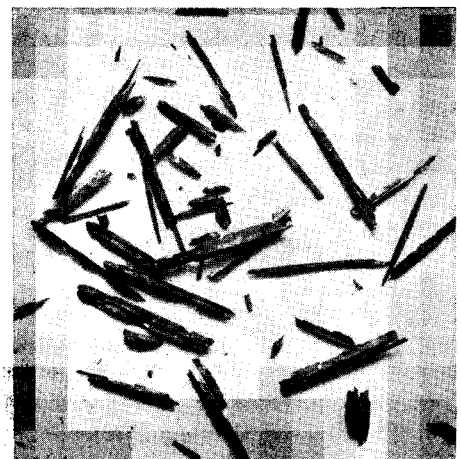


Bild 4a



5 : 1 Bild 4b

5 : 1

Bilder 4a und 4b. Im Natriumzitat-Elektrolyten isolierte δ_1 - (Bild 4a) und ζ -Kristalle (Bild 4b)

¹⁾ Arch. Eisenhüttenwes. 25 (1954) S. 307/14 (Gemeinsch.-Aussch. Verzinken 12).

Isolates herangezogen werden, der in diesem Fall mit zunehmender Isolierungszeit steigt (Bilder 5a und b).

Um unzersetzte Kristalle zu bekommen, müßte man zu sehr kurzen Isolierungszeiten übergehen. Damit aber über-

Die Zersetzung der Eisen-Zink-Kristalle stellt im wesentlichen einen Übergang von metallischem Zink in Zinkionen dar und wird bei Anwesenheit von Zinkionen im Elektrolyten verlangsamt. Daher wurden dem Elektrolyten mit 5% Natriumzitatrat noch 5% Zinksulfat zugesetzt. Um gleichzeitig eine Zersetzung der bereits von der Probe abgelösten Kristalle zu verhüten, wurde auf den Boden des Isoliergefäßes noch ein Zinkblech gelegt, das die sich hier ansammelnden Kristalle durch Lokalelementbildung schützte. Das Ergebnis einer Versuchsreihe mit verschiedenen Isolierungszeiten zeigte, daß die Eisen-Zink-Kristalle in diesem Elektrolyten wesentlich weniger stark angegriffen wurden. Der Eisengehalt des Isolates steigt jedoch immer noch etwas mit der Isolierungszeit. Durch einen Zusatz von Phenazetin als Inhibitor konnte eine Zersetzung der Eisen-

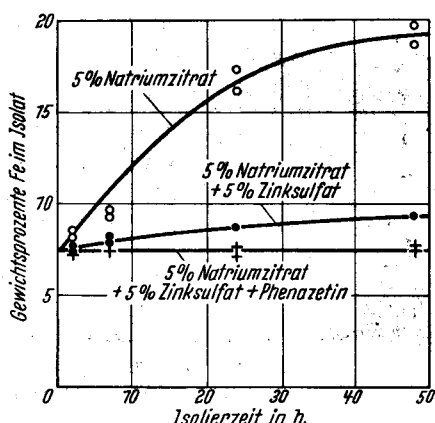


Bild 5a. Eisengehalt der isolierten δ_1 -Kristalle in Abhängigkeit von der Isolierungszeit bei verschiedenen Elektrolyten

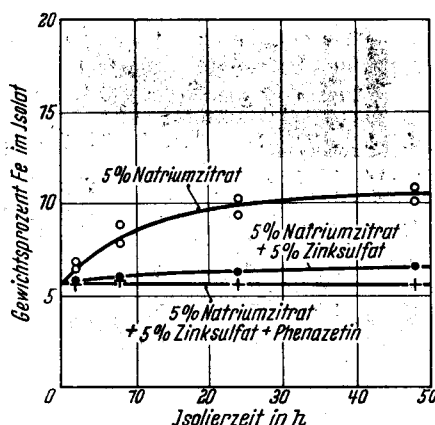


Bild 5b. Eisengehalt der isolierten ζ -Kristalle in Abhängigkeit von der Isolierungszeit bei verschiedenen Elektrolyten

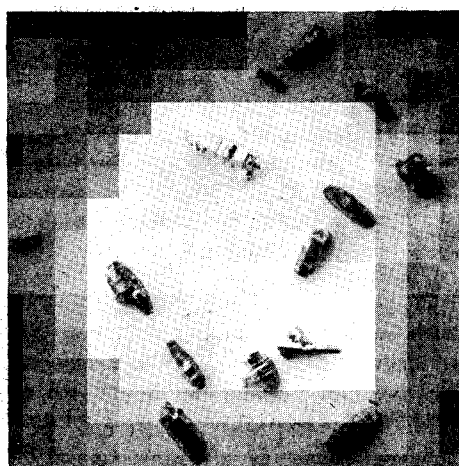


Bild 6a

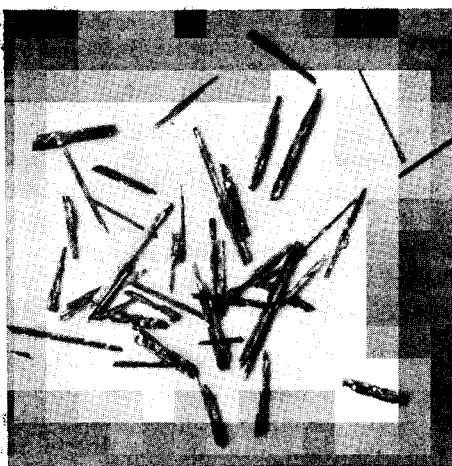


Bild 6b

Bilder 6a und 6b. In natrium-, zinksulfat- und phenazetinhaltigen Elektrolyten isolierte δ_1 - (Bild 6a) und ζ -Kristalle (Bild 6b)

haupt einige der miteinander und mit dem Zink verwachsenen Kristalle freigelegt werden, ist andererseits eine bestimmte Mindestzeit für die Isolierung erforderlich. Daher war es notwendig, die Elektrolytzusammensetzung abzuändern.

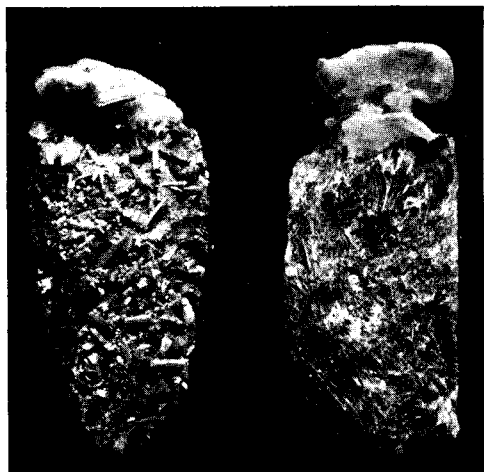


Bild 7a

1:1

Bild 7b

1:1

Bilder 7a und 7b. Proben nach dem Isolieren mit an der Oberfläche liegenden teilweise freigelegten δ_1 - (Bild 7a) und ζ -Kristallen (Bild 7b)

Wenn das Zink neben Eisen noch andere Metalle enthält, werden bei der Elektrolyse nicht nur δ_1 - und ζ -Kristalle spezifisch aus dem Verband herausgelöst, sondern es fallen mit der Auflockerung des Gefüges an den Zinkkorn-grenzen infolge der Lokalelementbildung durch die hier abgelagerten chemisch edleren eutektischen Bestandteile mitunter größere Bröckchen ab. Außerdem werden diese edleren Bestandteile bei der Elektrolyse ebenfalls nicht aufgelöst. Daher war es notwendig, aus dem nach dem Waschen und Trocknen vorliegenden Gemenge die gewünschten Bestandteile auszulesen, wollte man kein falsches Bild durch die nachfolgende mikrochemische Analyse erhalten. Das Gemenge wurde in dünner Schicht auf einen Objektträger ausgebreitet, der zusammen mit einem Mikrowägegläschen auf den Gleittisch des Stereomikroskopes gegeben wurde. Während der Beobachtung durch das auf 20- bis 50fache Vergrößerung eingestellte Mikroskop wird die Auslese der gewünschten Kristalle vorgenommen. Eine Hand verschiebt dabei den Gleittisch, und die andere führt die in einen Glasstab eingeschmolzene Platinnadel. Wesentlich sicherer und ruhiger konnte dieser Vorgang mit dem Mikromanipulator³⁾ durchgeführt werden. Auf den eigentlichen Manipulatorschaft wird der Pinzettenkopf aufgesetzt und durch entsprechendes Verschieben der Gleiteinrichtung unter Beobachtung durch das Mikroskop zu dem auszulesenden Bestandteil gebracht. Durch Drehen

³⁾ Koch, W., u. H. Malissa: Arch. Eisenhüttenwes. 27 (1956) S. 13/24 (Mitt. Max-Planck-Inst. Eisenforsch., Abh. 652).

der am Schaftende angebrachten Rändelschraube wird die Pinzette geschlossen, sobald sich das Partikelchen zwischen den Greifbacken befindet. Bild 8a zeigt als Beispiel den Pinzettenkopf im Gemenge und Bild 8b einen δ_1 -Kristall in den Zangen des Pinzettenkopfes.



Bild 8a



20:1 Bild 8b

Bilder 8a und 8b. Auslesen von δ_1 -Kristallen

20:1

Mikrochemische Analysenverfahren

Um den Anteil der einzelnen in Eisen-Zinn-Verbindungen auftretenden, in den Mischkristallen gelösten Elemente Eisen, Zinn, Kadmium, Kupfer, Antimon, Blei und Aluminium zu bestimmen, wurden etwa 1 bis 5 mg isolierter Kristalle in 5 ml Salzsäure (1+1) unter Erwärmen auf dem elektrischen Heizblock, wie dies W. Koch und H. Malissa³⁾ beschrieben haben, im Spitzröhrchen gelöst. Dabei ist darauf zu achten, daß die Kristalle vollständig in Lösung gehen, da der naszierende Wasserstoff, z. B. bei zinnhaltigen Schmelzen, das Zinn zu Metall reduziert. Andererseits darf die Lösung nicht zur Trockne eingedampft werden, da Zinnchlorid leicht flüchtig ist. Die klare Lösung wird in ein 10-ml-Meßkölbchen gespült und daraus nach Auffüllen bis zur Meßmarke und, soweit keine eigene Einwaage für die einzelnen Elemente möglich ist, nach guter Durchmischung die für die Analyse nötige Menge abgenommen.

Im allgemeinen bereiten die mikrochemischen Metallbestimmungen durch Anwendung geeigneter Verfahren in den vorliegenden Fällen keine großen Schwierigkeiten, da es sich immer, analytisch betrachtet, um einfache Verbindungen handelt und daher langwierige chemische Trennungsgänge nicht notwendig sind. Wichtiger war die Frage der Empfindlichkeit, weil bei den zur Verfügung stehenden Mengen neben etwa 90 bis 95% Zn wechselnde Mengen von Eisen, 4 bis 10%, und meist noch geringere Mengen Legierungsmetall, 0,1 bis 8%, zu bestimmen sind. Das heißt, daß bei einer Einwaage von 10 mg noch 10 μ g Metall quantitativ erfaßt werden müssen. Die an und für sich empfindlich mikrochemischen Reaktionen in Verbindung mit den im Max-Planck-Institut für Eisenforschung entwickelten Geräten führten zu den im folgenden beschriebenen Analysenverfahren.

Eisenbestimmung

Zweiwertiges Eisen reagiert mit dem Ammoniumsalz der Mercaptoessigsäure (Thioglykolsäure) in ammoniakalischer Lösung unter Bildung einer wasserlöslichen, rotvioletten, über 6 h stabilen Komplexverbindung. Die Farbe ist ein Ergebnis des gesamten anwesenden Eisens, also auch des dreiwertigen, da dieses durch das Reagenz zuerst reduziert wird. Diese Reaktion wird zwar durch einige Elemente gestört, aber im hier vorliegenden Fall ruft nur das Zink

eine gewisse Entfärbung des Komplexes hervor, die aber durch einen genügend großen Reagenzüberschuß ausgeglichen werden kann. Der Absorptionshöchstwert der Verbindung liegt bei 530 m μ , und das Beersche Gesetz ist im pH-Bereich von 6 bis 11 erfüllt.

2 ml der salzsauren Problelösung werden mit einer Nullpunktpipette³⁾ abgenommen, in eine geeignete Meßkolbenküvette³⁾ übergeführt, mit 0,5 ml 80prozentiger Thioglykolsäure versetzt, gut durchgeschüttelt und ammoniakalisch gemacht. Nach abermaligem Durchschütteln und Abkühlen (Reaktionswärme) wird bis zur Marke aufgefüllt und nach 5 min mit einem geeigneten Filter, z. B. S 53 des Elko II der Firma Zeiss, gegen Wasser gemessen. Die entsprechenden Werte werden einer Eichkurve entnommen.

Polarographische Zinnbestimmung

Bei einer Einwaage von 10 und mehr mg wird die von der Eisenbestimmung erübrigte Lösung (8 ml) in ein trockenes 10-ml-Meßkölbchen übergeführt, mit 1 ml 1-mol-Kaliumchloridlösung versetzt und, wie bei der Analyse der Einzelkristalle beschrieben, weiterverarbeitet.

Die aus dem Gemenge mechanisch isolierten einzelnen Kristalle, deren Gesamtgewicht etwa 1 mg ausmacht, werden nach dem Einwiegen in ein Spitzröhrchen unter Erwärmen in 1 ml Salzsäure (1+1) gelöst. Dabei sind die gleichen Vorsichtsmaßnahmen zu beachten, wie vorher schon angegeben. Die klare Lösung spült man in ein 10-ml-Meßkölbchen, versetzt mit 1 ml 1-mol-Kaliumchloridlösung und 0,6 ml konzentrierter Salzsäure. Die Lösung muß etwa 1 ml konzentrierte Salzsäure enthalten. Nach Zugabe von 0,5 ml 0,1prozentiger Gelatinelösung und 0,5 ml 10prozentiger Natriumhypophosphitlösung zur Reduktion des Zinns füllt man auf und polarographiert.

Die polarographischen Einzelheiten sind: 25 Tropfen Quecksilber in der Minute; konstante Spannung +0,2 V; ansteigende Spannung 0 bis 1 V. Die Zinnstufe tritt bei 0,45 V auf. Empfindlichkeit, Dämpfung und Kompensation des Kondensatorstromes richten sich nach der Konzentration der Lösung. Die günstigsten Bedingungen müssen durch einige Vorversuche ermittelt werden.

Nach Aufnahme des endgültigen Polarogramms setzt man der Lösung eine etwa gleich große Zinnmenge zu und stellt das Polarogramm der Gesamtmenge auf. Als Anhaltspunkt für die zuzugebende Zinnmenge kann gelten: eine Stufenhöhe von 30 mm bei einer Empfindlichkeit von 1:1000 entspricht 2,10 mg Zinn, das sind 0,2 ml 0,0886-mol-Zinnchloridlösung in 10 ml Gesamtvolumen. Zur Auswertung der Polarogramme mißt man die Stufenhöhe der Probelösung mit und ohne Zusatzlösung und berechnet den Zinngehalt aus dem Höhenunterschied.

Polarographische Kadmiumbestimmung

Die Kristalle werden in 1 ml Salzsäure (1+1) gelöst und die Lösung bis zur Trockne eingedampft. Man nimmt mit 0,5 ml HCl (1+1) auf und spült in ein 10-ml-Meßkölbchen. Nach Zugabe von 1 ml 1-mol-Kaliumchloridlösung und 0,5 ml 0,1prozentiger Gelatinelösung füllt man das Kölbchen auf. Nachdem man die Lösung in das Polarographiergeäß

gegossen hat, leitet man 10 min lang Stickstoff durch die Lösung (2 bis 3 Blasen/s) und polarographiert anschließend.

Einzelheiten: 25 bis 30 Tropfen Quecksilber/min; konstante Spannung +0,2 V; ansteigende Spannung 0,0 bis 1,1 V. Die Kadmiumstufe tritt bei 0,63 V auf. Empfindlichkeit, Dämpfung und Kompensation des Kondensatorstromes richten sich nach der jeweiligen Konzentration. Die günstigsten Bedingungen müssen durch einige Vorversuche ermittelt werden.

Nach Aufnahme des Polarogramms setzt man der Lösung eine etwa gleich große Menge Kadmium zu und nimmt das Polarogramm dieser Gesamtmenge auf. Die Berechnung des Kadmiumgehaltes erfolgt, wie bei der Zinnbestimmung angegeben wurde. Als Anhaltspunkt für die zuzugebende Kadmiummenge kann gelten: 50 mm Stufenhöhe bei einer Empfindlichkeit von 1:1000 entsprechen 3,43 mg Cd, das sind 3 ml 0,01017-mol-Kadmiumlösung in 10 ml Gesamtvolumen.

Polarographische Kupferbestimmung

Die eingewogenen Kristalle werden in 2 ml Salpetersäure (1+1) gelöst. Die klare Lösung soll noch annähernd 1,5 ml freie Säure enthalten. Man spült in ein 10-ml-Meßkölbchen, versetzt mit 1 ml 1-mol-Ammoniumnitratlösung, 0,5 ml 0,1prozentiger Gelatinelösung und füllt zur Marke auf. Nach dem Überführen ins Polarographiergefäß leitet man 10 min lang Stickstoff durch die Lösung und polarographiert anschließend unter den günstigsten Bedingungen, die man durch Vorversuche ermittelt hat. Die konstante Spannung beträgt —0,2 V. Die Kupferstufe tritt bei 0,03 V auf.

Als Stromschlüssel dient eine Ammonnitrat-Agar-Brücke. Als Anhaltspunkt für die zuzusetzende Menge der Vergleichslösung kann gelten: Bei einer Empfindlichkeit von 1:1000 ergeben 3 ml 0,01-mol-Kupferlösung in 10 ml Gesamtvolumen eine Stufenhöhe von 34 mm.

Bestimmung des Antimons

In saurer Lösung gibt drei- und fünfwertiges Antimon mit überschüssigem Jodid gelbgefärbtes Jodantimonit. Durch die Anwesenheit von Ascorbinsäure wird die Bildung von freiem Jod verhindert. Die Farbtiefe hängt von der Säurekonzentration und von der Reagenzkonzentration ab. Im Aziditätsbereich von 2,2 bis 3,6 *n* bleibt die Farbtiefe gleich. Bei einer Konzentration von 6 bis 8% Kaliumjodid erreicht die Farbtiefe einen Höchstwert. Störend wirken Wismut, Thallium, Chlorid und größere Mengen an Oxydationsmitteln, welche die Ascorbinsäure zerstören. Die Reagenzlösung, bestehend aus 11,2 g Kaliumjodid und 2 g Ascorbinsäure zu 100 ml gelöst, ist im Dunkeln aufzubewahren.

Etwa 10 mg Zinklegierung werden in 4 ml Königswasser gelöst und die Lösung nach Zugabe von 3 ml HCl konz. in ein 25-ml-Meßkölbchen gespült. Man füllt bis zur Marke auf und pipettiert 1 ml dieser Lösung in ein 25-ml-Becherglas. Man versetzt mit 3,2 ml H₂SO₄ (1+3) und erhitzt, um die Chloride zu zerstören, bis zum starken Rauchen. Nachdem die Lösung 10 min lang geraucht hat, läßt man abkühlen und spült in ein 10-ml-Meßkölbchen. Nach dem Abkühlen versetzt man mit 5 ml Reagenzlösung, füllt auf und schüttelt um. 15 min nach dem Anfärben kann mit Glühlampe und Filter S 42 gegen Wasser photometriert werden. Die Farbtiefe nimmt in 20 h um etwa 1 % zu. Bei geringen Probenmengen (isolierte Kristalle) wägt man bis zu 10 mg ein, löst in 2 ml Königswasser und fährt nach dem Abrauchen mit 3,2 ml Schwefelsäure (1+3) wie oben fort. Die Auswertung erfolgt nach der Gleichung

$$k \cdot 0,346 = \text{mg Sb}/10 \text{ ml.}$$

Maßanalytische Bestimmung des Aluminiums

Etwa 1 mg ausgesuchte Kristalle werden unter Erwärmen mit 1 ml Salzsäure (1+1) im Spitzröhrchen gelöst. Die klare Lösung versetzt man mit 1 ml 20prozentiger Weinsäure und 1 Tropfen Bromthymolblaulösung, neutralisiert mit Ammoniak (Umschlag des Indikators nach Grün) und erwärmt auf etwa 60°. Nun fällt man Zink und Eisen durch Zugabe von 5 ml 10prozentiger Natriumdiäthylthiocarbamatlösung⁴⁾. Den Niederschlag läßt man 30 min absitzen und filtriert dann mit einem Filterstäbchen in ein 25 ml fassendes Becherglas. Den Niederschlag wäscht man dreimal mit kaltem Wasser aus. Das Filtrat wird — wenn nötig — auf 5 bis 10 ml eingedampft, mit 2 ml Oxinlösung (4 g 8-Hydroxychinolin in 8 ml Essigsäure gelöst und auf 100 ml mit Wasser verdünnt), 1 Tropfen Methylrot und mit Ammoniak bis zur Gelbfärbung versetzt. Man läßt den Niederschlag 15 min in einem 60° warmen Wasserbad stehen und anschließend 2 h lang in der Kälte absitzen, worauf man ihn durch ein Filterstäbchen abfiltriert und das ausgefallene überschüssige Oxin mit 80° heißem Wasser sehr sorgfältig auswäscht. Das Aluminiumoxinat wird in 3 ml 3*n*-Salzsäure gelöst, die Lösung durch dasselbe Filterstäbchen in ein neues Becherglas filtriert und durch Zugabe von 2 ml 20prozentiger Kaliumbromidlösung sowie einer mit einer Mikrobürette genau abgemessenen Menge 0,1*n*-Kaliumbromatlösung versetzt. Es muß ein Überschuß an Brom vorhanden sein, der sich durch einen schwachen Bromgeruch der Lösung erkennen läßt. Nach 2 min wird das überschüssige Brom mit 0,5 ml einer 50prozentigen Kaliumjodidlösung umgesetzt und das ausgeschiedene Jod mit 0,1*n*-Natriumthiosulfatlösung aus der Mikrobürette titriert. Gegen Ende der Titration wird Stärke als Indikator zugesetzt. 1 ml 0,1*n*-Kaliumbromatlösung entspricht 0,2248 mg Al.

Polarographische Bleibestimmung

Die Bestimmung des Bleis konnte nur in den Schmelzen durchgeführt werden, da in den Kristallen fast kein Blei vorhanden war. Zur Analyse wurden etwa 100 mg Legierung in ein kleines Becherglas eingewogen und mit 2 ml Salzsäure (1+1) unter Erwärmen gelöst. Die Lösung wurde mit warmem Wasser auf etwa 5 ml verdünnt. In die heiße Lösung wurde so lange Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis sich ein zusammengeballter Niederschlag gebildet hat und bei Verdünnen mit heißem Wasser auf etwa 10 ml und bei weiterem Einleiten von Schwefelwasserstoff keine weitere Fällung mehr eintritt. Man filtriert durch ein Porzellanfilterstäbchen, wäscht den Niederschlag mit warmem Wasser aus und löst ihn anschließend durch Erwärmen mit 1 ml Salpetersäure (1+1). Die Lösung wird durch dasselbe Filterstäbchen in ein neues Becherglas gesaugt und das Fällungsgefäß mit wenig heißem Wasser ausgewaschen. Nun dampft man bis auf etwa 0,5 ml ein, spült in ein 10-ml-Meßkölbchen, versetzt mit 1 ml Salpetersäure (1+1), 1 ml 1-mol-Ammonnitratlösung, 0,5 ml 0,1prozentiger Gelatinelösung und füllt mit Wasser bis zur Marke auf. Die Lösung wird in das Polarographiergefäß gegossen und der Luftsauerstoff wie üblich durch 10 min langes Durchlassen von Stickstoff verdrängt.

Empfindlichkeit und Ausrechnung sowie Endbestimmung werden wie bei der Zinnbestimmung ermittelt und durchgeführt. Als Anhaltspunkt für die zuzusetzende Bleimenge kann gelten: 11 mm Stufenhöhe bei einer Empfindlichkeit von 1:1000 entsprechen 2,07 mg Blei, das ist 1 ml 0,01-mol-Bleilösung.

⁴⁾ Wever, F., W. Koch u. H. Malissa: Über die Anwendung disubstituierter Dithiocarbamate in der analytischen Chemie. Köln und Opladen 1955. (Forschungsberichte des Wirtschafts- und Verkehrsministeriums Nordrhein-Westfalen. Nr. 229.)

Die Löslichkeit einiger Metalle in der δ_1 - und ζ -Phase

Für Zinn, Kadmium, Kupfer und Antimon ist in den Bildern 9a bis d der in den isolierten δ_1 - und ζ -Kristallen gefundene Gehalt an diesen Metallen in Abhängigkeit vom Metallgehalt in der Schmelze aufgetragen. Es zeigt sich, daß die Löslichkeit dieser Metalle in den beiden Kristallarten sehr verschieden ist und daß die ζ -Phase eine größere Menge dieser Metalle zu lösen vermag als die δ_1 -Phase. Mit steigendem Metallgehalt in der Schmelze nimmt die Menge der in den Kristallen enthaltenen Legierungsmetalle zu, wobei sich die ζ -Kristalle an dem betreffenden Metall anreichern, während

Tafel 1. Metallgehalt in den gesättigten Mischkristallen und in den damit im Gleichgewicht stehenden Schmelzen

Metall	Gewichts-% Metall in Schmelze	Gewichts-% Metall in δ_1 -Kristall	Gewichts-% Metall in Schmelze	Gewichts-% Metall in ζ -Kristall
Sn	1,7	0,7	2,8	5,7
Cd	3,0	1,4	5,1	13,1
Sb	2,5	0,65	1,3	1,0

die δ_1 -Phase mit Ausnahme von Kupfer, das sich im gleichen Verhältnis in der δ_1 -Phase löst, an dem entsprechenden Metall verarmen. Mit weiter steigendem Metallgehalt in der Schmelze erreicht der Legierungsmetallgehalt in den Kristallen einen Sättigungswert. Diese Werte und die dazugehörigen Metallgehalte in der Schmelze, bei der sich die Sättigungswerte in den Kristallen einstellen, sind in Tafel 1

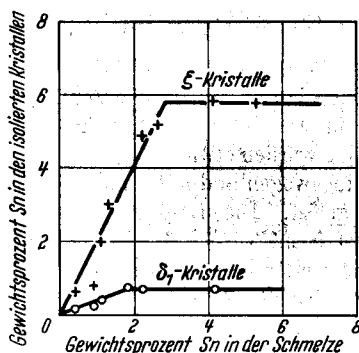


Bild 9a. Zinngehalt der isolierten δ_1 - und ζ -Kristalle in Abhängigkeit vom Zinngehalt der Schmelze

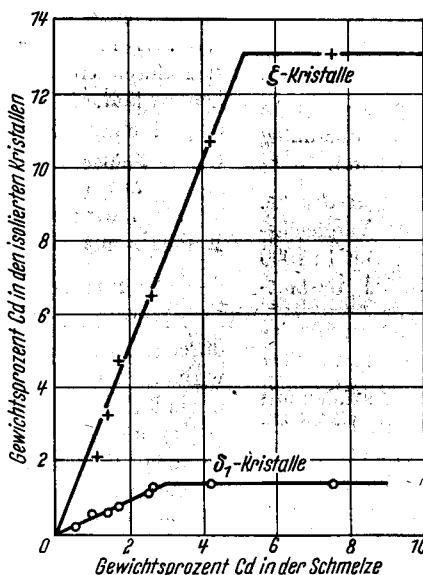


Bild 9b. Kadmiumgehalt der isolierten δ_1 - und ζ -Kristalle in Abhängigkeit vom Kadmiumgehalt der Schmelze

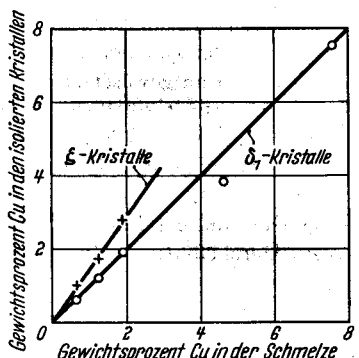


Bild 9c. Kupfergehalt der isolierten δ_1 - und ζ -Kristalle in Abhängigkeit vom Kupfergehalt der Schmelze

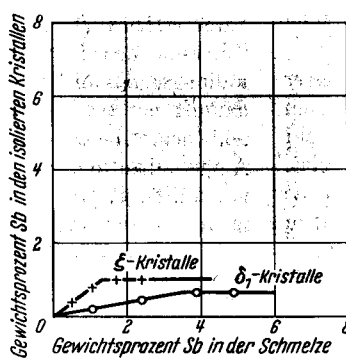


Bild 9d. Antimongehalt der isolierten δ_1 - und ζ -Kristalle in Abhängigkeit vom Antimongehalt der Schmelze

für die Legierungselemente Zinn, Kadmium und Antimon zusammengestellt. Bei Kupfer konnten diese Sättigungswerte nicht bestimmt werden, da es nicht möglich war, δ_1 -Kristalle aus noch kupferreicheren Zinkgrundmassen zu

isolieren. Kupferreiche ζ -Kristalle konnten ebenfalls nicht hergestellt werden, da sich diese Phase bei höheren Kupfergehalten nur außerordentlich langsam bildet. Aus den vor-



Bild 10. Isolierte δ_1 -Kristalle mit Einschlüssen einer Eisen-Aluminium-Verbindung. (100:1)

liegenden Ergebnissen läßt sich jedoch entnehmen, daß der Sättigungswert der δ_1 -Kristalle für Kupfer über 8% und der der ζ -Kristalle über 2% liegt.

Die Untersuchungen über die Löslichkeit von Blei in der δ_1 - und ζ -Phase haben ergeben, daß sich dieses in beiden Kristallarten nicht löst. Da Blei weder mit Eisen noch mit Zink Mischkristalle bildet und sich auch in flüssigem Zustand mit Eisen überhaupt nicht und mit Zink nur beschränkt bei tieferen Temperaturen mischt, ist ein solches Ergebnis verständlich.

Bei den Untersuchungen über die Löslichkeit von Aluminium in der δ_1 -Phase stellte sich heraus, daß sich bei der Abkühlung aluminiumhaltiger Eisen-Zink-Schmelzen zunächst Eisen-Aluminium-Verbindungen aus der Schmelze ausscheiden, die bei weiterer Abkühlung von δ_1 -Kristallen umhüllt werden.

In den isolierten δ_1 -Kristallen beobachtet man dementsprechend noch Einschlüsse dieser Eisen-Aluminium-Verbindungen (Bild 10). Bei der Analyse derartiger Kristalle wurden daher sehr unterschiedliche Aluminiumgehalte gefunden, die von 2 bis 43% schwanken. Es ist jedoch anzunehmen, daß die δ_1 -Kristalle bestimmte Mengen von Aluminium lösen können.

Zusammenfassung

Das von P. Klinger und W. Koch¹⁾ entwickelte Verfahren zur elektrolytischen Isolierung von Gefügebestandteilen aus Stahl wird für die Isolierung von Eisen-Zink-Verbindungen aus einer Zinkgrundmasse abgewandelt. Der Elektrolyt enthält neben 5% Natriumzitat 5% Zinksulfat und Phenazetin als Inhibitor. In den isolierten Kristallen ge-

löste Fremdmetalle, wie Zinn, Kadmium, Kupfer, Antimon und Aluminium, werden mikrochemisch bestimmt. Die Sättigungsgrenzen für einige dieser Metalle in den Eisen-Zink-Verbindungen werden angegeben.