

DIE HERSTELLUNG CHEMISCH-ANALYTISCHER STAHLISEN-NORMALPROBEN IN UNGARN

Von

I. SZEBÉNYI und P. RÉPÁS

Lehrstuhl für Chemische Technologie, Technische Universität zu Budapest und Eisen-
forschungsinstitut, Budapest

(Eingegangen am 18. April 1967)

Stahleisen-Normalproben werden in Ungarn seit rund 10 Jahren hergestellt. Obwohl der Ausfall jeder Einfuhr von Normalproben ausländischer Erzeugung nach dem zweiten Weltkrieg die Organisation der Herstellung im Inland dringend geboten erscheinen ließ, blieb es zu Beginn der fünfziger Jahre bei den damals gemachten Vorschlägen, ohne daß ihre Realisierung in Angriff genommen worden wäre. Die Erfüllung der immer dringender gewordenen Forderungen der Industrie wurde schließlich durch jene Kooperation ermöglicht, zu der sich auf diesem Gebiete 1956 Herr Professor *Dr. J. VARGA*, Mitglied der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, der damalige und seither dahingegangene namhafte Leiter des *Lehrstuhles für Chemische Technologie an der Technischen Universität Budapest* mit Herrn Professor *Dr. J. VERŐ*, Mitglied der Ungarischen Akademie der Wissenschaften und Direktor des *Eisenforschungsinstituts* sowie mit Herrn *T. WILHELMB*, technischem Direktor der *Eisen- und Metallwerke Csepel*, und mit Herrn *L. JAKOBY*, ehemaligem Vizepräsidenten des *Ungarischen Landesverbandes für Bergbau und Metallurgie*, zusammengeschlossen. Im Rahmen dieser unter der organisatorischen Leitung der Technischen Universität Budapest zustande gekommenen Kooperation nahmen die genannten Institutionen im Frühjahr 1957 die Versorgung der Industrie mit Normalproben für chemisch-analytische Zwecke auf. Die hier hergestellten Normalproben dienen der chemischen Analyse auf nassem Wege. Entsprechend werden sie in erster Linie von den Laboratorien der Eisenhütten- und der Maschinenindustrie sowie in der Werkstoffprüfung von den Betriebs- und Anstaltslaboratorien verwendet. Die Arbeit wird gegenwärtig von der *Direktion für das Eisenhüttenwesen im Ministerium für die Hütten- und Maschinenindustrie koordiniert*.

Die Eigenerzeugung von Stahleisen-Normalproben wurde in den letzten 15 Jahren auch in anderen mitteleuropäischen Ländern aufgenommen. In der Deutschen Demokratischen Republik werden sie unter der Leitung der Prüf-
dienststelle Metallurgie-Maschinenbau des Deutschen Amtes für Material- und Warenprüfung, Magdeburg, seit 1952 erzeugt [1]. In Polen wurde die Herstellung 1958 im Eisenforschungsinstitut (Institut Metallurgii Źeleza), Gliwice,

organisiert [2]. Ebenso ist die Herstellung der Stahleisen-Normalproben in der Tschechoslowakei angelaufen. Sie liegt in den Händen der „Poldina HutSONP“, Kladno, und der „Vitkovické Źelezárny K. G“, Ostrava [3]. Außer Stahleisen-Normalproben werden in einzelnen Ländern auch Normalproben von Buntmetallen (Nichteisenmetallen) sowie von Erzen und Ferrolegierungen hergestellt.

Die zunehmende Verbreitung, der Spektrometrie erfordert auch die Herstellung von Eichelektroden. Versuche zur Befriedigung des Bedarfs sind seit geraumer Zeit und auch gegenwärtig in der Deutschen Demokratischen Republik [1] und in Polen [5, 6] im Gange. In der DDR werden zur Zeit Eichelektroden für das Gebiet der Leichtmetallegierungen hergestellt, während in Polen solche für eine schwach legierte Stahlserie vorliegen.

Zwischen Ungarn und den genannten Ländern besteht eine Vereinbarung über die Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Herstellung und Prüfung von Normalproben für Zwecke der chemischen Analyse auf nassem Wege [7]. Über einen Teil der geleisteten Arbeit referierten K. DOERFFEL, M. SCHULZE und S. SPAUSZUS in einer Publikation, die unter dem Titel »Auswertung eines internationalen Gemeinschaftsversuchs auf dem Gebiet der Normalprobenanalytik« erschienen ist [8].

Die Herstellung der Stahleisen-Normalproben

Das Ausgangsmaterial für die Herstellung von Stahleisen-Normalproben liefern in Ungarn die Eisen- und Metallwerke Csepel, Budapest.

Die Stähle zur Herstellung von Normalproben werden möglichst im Elektroofen erschmolzenen Chargen entnommen. Nach Reinigung der ziemlich großen Blöcke von den schlackig verunreinigten äußeren Schichten wird aus den dem Blockquerschnitt in bestimmter Richtung entnommenen Proben das Ausmaß der lokalen Anreicherung der Blöcke festgestellt. Erweist sich eine dem Drittel des Blockdurchmessers entsprechende Stahlmasse als ausreichend homogen, wird ein aus der Mitte des Blocks entnommener Probestab von 150 mm Länge und 150 mm Durchmesser einer mindestens 15- bis 20maligen Formung (durch Schmieden) unterzogen. Danach werden vom homogenisierten Stab an seiner Längs- und Querachse entlang Proben entnommen und einer chemischen Kontrollprüfung zugeführt. Entspricht deren Ergebnis den Anforderungen, wird der Probestab bis auf einen Kern von 10–12 mm Durchmesser zerspannt.

Die Zerspannung geschieht am zweckmäßigsten auf Hobel- oder Fräsmaschinen bei gleichbleibendem Vorschub und Tiefe (so daß man also Späne mit gleichem Querschnitt erhält) und mit einer Schnittgeschwindigkeit, bei der die Späne keine Verfärbung durch das sog. »Anlaufen« erleiden, sondern ihre gleichmäßige metallische Oberflächenfarbe behalten. Auf diese Weise

erhält man stets annähernd gleich große Späne von gleicher Form. Die Zerspanung muß ganz trocken erfolgen, d. h. zur Verhütung einer Verunreinigung der Späne darf weder mit Öl- noch mit Wasserkühlung gearbeitet werden.

Von den beim Zerspanen eventuell anfallenden kleineren Teilchen werden die Späne durch Sieben getrennt. Die so gewonnenen Späne werden in großen, 5 bis 10 kg fassenden Pulverflaschen dem Lehrstuhl für Chemische Technologie an der Budapester Technischen Universität übergeben. Nach neuerlichem Sieben werden hier die Späne zwecks Entfettung bzw. Entölung mit Äther gewaschen und sodann homogenisiert. Erst die dem homogenisierten Material entnommenen Proben werden von uns untersucht.

Prüfung der Normalproben

Die Kontrollprüfungen an den Normalproben-Mustern werden vom Lehrstuhl für Chemische Technologie der Technischen Universität Budapest, von der Abteilung Chemie des Eisenforschungsinstituts sowie von der Zentralabteilung für Werkstoffprüfung der Eisen- und Metallwerke Csepel ausgeführt. Von je einem vorbereiteten Material erhält jedes Laboratorium je nach der verfügbaren Menge 5 bis 15 Proben, die in einzelnen Fällen nach verschiedenen Verfahren untersucht werden. Die Ergebnisse werden von einer aus Vertreter der beteiligten Laboratorien zusammengesetzten Kommission ausgewertet, wobei vor allem festgestellt wird, ob die Analysenergebnisse innerhalb der vorgeschriebenen Grenzwerte liegen. Bei Abweichungen wird die Analyse wiederholt, und bleibt auch diese ergebnislos, wird das betreffende Material als nicht entsprechend qualifiziert.

Für die als geeignet befundenen Muster ermittelt die Kommission den Gehalt des Normalprobenmaterials an den einzelnen Elementen und die Abweichungen von diesem (z. B. $S = 0,0022 \pm 0,001\%$).

Die geprüften Proben werden in staubdichten Flaschen zu 100, 200, 300 und 500 g abgefüllt. Auf ihrem Etikett werden sie durch eine Buchstabenreihe und durch eine Einzelziffer gekennzeichnet. Die Atteste zu den einzelnen Flaschen enthalten überdies die von den Prüflaboratorien ermittelten Analysenergebnisse sowie die Bestimmungsverfahren.

Bestimmungsverfahren für die Normalprobenanalyse

Die für Zwecke der Herstellung von Normalproben dienenden Späne werden zunächst homogenisiert, worauf die Analyse der entnommenen Proben durch jeweils drei erfahrenen Analytiker der beteiligten Laboratorien folgt. Sie führen je Probe Parallelbestimmungen durch und analysieren zugleich eine Normalprobe bekannter Zusammensetzung. Liegen die ermittelten Ergebnisse nicht innerhalb der zulässigen Streuung, so wird die Bestimmung wieder-

holt. Ändert sich das Ergebnis auch nach Wiederholung der Bestimmung nicht, wird das Material als für Zwecke der Verwendung für Normalproben ungeeignet erklärt. Liegen dagegen die ermittelten Werte innerhalb der zulässigen Fehlergrenzen, dann wird ihr arithmetischer Mittelwert als Gehalt des Materials an dem zu bestimmenden Element akzeptiert.

Die Bestimmung der einzelnen Elemente wird von den beteiligten Laboratorien nach Möglichkeit nach den gültigen Normen durchgeführt. Wo jedoch präzisere und modernere Verfahren zur Verfügung stehen, gelangen diese zur Anwendung. Am Lehrstuhl für Chemische Technologie der Technischen Universität Budapest und im Eisenforschungsinstitut werden folgende Bestimmungsverfahren angewandt:

Der *Kohlenstoffgehalt* wird nach der volumetrischen Methode (ungarische Norm MSZ 5101) bzw. nach der von SAJÓ [9] angegebenen Modifikation dieses Verfahrens bestimmt.

Bei einem Kohlenstoffgehalt von weniger als 0,1% liefert jedoch diese Bestimmungsmethode keine befriedigenden Ergebnisse mehr. Bei solchen Kohlenstoffkonzentrationen bedienen wir uns des sog. »Niederdruckverfahren« [10]. Dieses besteht im Prinzip darin, daß das beim Verbrennen der Stahlspäne frei werdende Kohlendioxyd in einem Kapillarsystem gegebenen Volumens durch starkes Abkühlen mit flüssiger Luft dem Gasgemisch entzogen wird. Der Entfernung des Sauerstoffs folgt das Abdampfen des festen Kohlendioxyds, worauf wir im gegebenen Kapillarsystem den Druck messen.

Den *Mangangehalt* bestimmen wir nach dem Procter-Smith-Verfahren, indem wir die Späne in einem Schwefelsäure-Salpetersäure-Gemisch auflösen, das Mangan in Gegenwart eines Silbernitrat-Katalysators mit Ammoniumpersulfat zu Permangansäure oxydieren und diese mit Natriumarsenit als Meßlösung titrieren. Den Titer der Meßlösung überprüfen wir an ausländischen Normalproben (MSZ 5106).

Die Bestimmung des *Siliziumgehaltes* erfolgt auf die allgemein bekannte Weise gravimetrisch (MSZ 5103).

Zur Bestimmung des *Schwefelgehaltes* bedienen wir uns der Verfahren von HOLTHAUS bzw. HIRTH [11]. Bei beiden Verfahren verbrennen wir die Stahlspäne im Sauerstoffstrom. Das hierbei entstehende Schwefeldioxyd lassen wir nach dem Holtschen Verfahren durch Wasser absorbieren, worauf wir es mit Wasserstoffperoxyd oxydieren und die entstandene Schwefelsäure mit Natriumhydroxyd titrieren. Beim Hirthschen Verfahren wird das vom Wasser absorbierte Schwefeldioxyd jodometrisch bestimmt. Bei beiden Verfahren kontrollieren wir den Titer der Meßlösungen an Normalproben mit bekanntem S-Gehalt.

Der *Phosphorgehalt* wird nach der Normvorschrift MSZ 5105 bestimmt. Nach Auflösung der Stahlspäne in Salpetersäure wird der Phosphor mit KMnO_4 zu Phosphat oxydiert, welches wir mit einer Ammoniummolybdänat-

Lösung reagieren lassen, wobei Ammoniumphosphormolybdänat-Niederschlag gebildet wird. Der Niederschlag wird im Überschuß einer Natriumhydroxyd-Meßlösung mit bekanntem Titer gelöst, und das im Überschuß angewandte Natriumhydroxyd wird mit Schwefelsäure zurücktitriert.

Zur Bestimmung des *Kupfergehaltes* benützen wir das von SAJÓ [12] beschriebene Reinecke-Salz — $(\text{NH}_4 \cdot \text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2)$ —, welches mit dem einwertigen Kupfer einen gelben Niederschlag bildet. Zunächst lösen wir die Späne in Salzsäure auf, worauf wir das Fe^{III} und das Cu^{II} mit einer SnCl_2 -Lösung zu Fe^{II} bzw. Cu^{I} reduzieren und diese mit einer salzsauren Lösung des Reinecke-Salzes reagieren lassen. Der entstandene Niederschlag wird in einem G—4-Tiegel filtriert, gewaschen und getrocknet.

Den *Chromgehalt* bestimmen wir gemäß MSZ 5111, indem wir nach Auflösung der Stahlspäne in einem Schwefelsäure-Phosphorsäure-Gemisch das Chrom — in Gegenwart eines Silbernitrat-Katalysators — mit Ammoniumpersulfat zu Chromat oxydieren. Das Chromat reduzieren wir mit einem Überschuß von 0,1 n Eisen(II)ammoniumsulfat-Meßlösung, die wir mit 0,1 n Kaliumpermanganat zurücktitrieren.

Zur Kontrolle führen wir die Bestimmung auch nach der potentiometrischen Variante dieses Verfahrens durch.

Zur Bestimmung des *Nickelgehaltes* bedienen wir uns des Dimethylglyoxim-Verfahrens (MSZ 5110). Bei diesem werden nach Herausfiltrieren der Kieselsäure das Eisen mit Weinsäure, das Chrom mit Citronensäure in Lösung gehalten und aus der alkalischen Lösung das Nickel mit alkoholischer Dimethylglyoximlösung gefällt. Den Niederschlag filtrieren wir durch einen G—4-Filtertiegel und trocknen ihn bei 130 °C bis zur Gewichtskonstanz.

Den Gehalt an *Vanadium* bestimmen wir zugleich mit dem Chrom [11] nach dem Grundsatz, daß das fünfwertige Vanadium durch Ferrosulfat kalt sofort zur 4wertigen Form reduziert wird. Das im Überschuß zugesetzte Ferrosulfat wird mit Ammoniumpersulfat oxydiert, welches seinerseits das Vanadium in der Kälte nicht oxydiert. Das 4wertige Vanadium wird sodann mit 0,1 n Kaliumpermanganat zu 5wertigem V oxydiert. Die störende Wirkung des Chroms muß durch eine auf empirischem Wege ermittelte Korrektur ausgeschaltet werden.

Den *Wolframingehalt* bestimmen wir, indem wir die Späne in einem Gemisch von Salz- und Salpetersäure lösen und die Lösung sodann mit Perchlorsäure zweimal bis zum Erscheinen der Chlordioxyddämpfe destillieren. Die ausgefällten Salze werden in verdünnter Salzsäure gelöst; die Lösung wird filtriert und durch Glühen bei 800 °C wird die Kieselsäure abgeraucht und Wolframoxyd rein erhalten [13].

Den *Molybdängehalt* bestimmen wir außer nach dem in der Norm MSZ 5116 beschriebenen Verfahren auch photometrisch. Dem Wesen nach besteht dieses letztere Verfahren in der Reduktion des Fe^{III} -Gehaltes der Lösung

durch SnCl_2 zu Fe^{II} . Hierauf wird eine Kaliumrhodanidlösung zugesetzt und das entstehende Molybdänrhodanid mit Amylalkohol extrahiert. Die Extinktion wird bei $520 \text{ m}\mu$ gemessen.

Von den Eisen- und den sonstigen störenden Metallionen wird *das Titan* durch Elektrolyse mit rotierender Quecksilberkathode getrennt. Die Extinktion der Pertitansäure messen wir bei $400 \text{ m}\mu$ mit dem Spektrophotometer.

Die Bestimmung des *Aluminiumgehaltes* erfolgt, sofern er über $0,2\%$ liegt, nach den Vorschriften der Norm MSZ 5117.

Einen Aluminiumgehalt von $< 0,2\%$ bestimmen wir, indem wir das Eisen durch Elektrolyse mit einer Quecksilberkathode oder durch Extraktion mittels Methylisobutylketon aus der Lösung entfernen. Das in der Lösung verbliebene Aluminium wird durch Lösungsspektralanalyse bestimmt [14].

Zusammenfassung

Verfasser beschreiben die Entwicklung in der Herstellung ungarischer Stahleisen-Normalproben für chemisch-analytische Zwecke, die Auswahl, Zerspannung und Prüfung des Probenmaterials sowie die Bestimmungsverfahren.

Literatur

1. SCHLUTTIG, W.: Neue Hütte **5**, 685 (1960).
2. SCHULZE, M.: Neue Hütte **7**, 48 (1962).
3. INGLÓT, J.: Chemia Analityczna **6**, 111 (1961).
4. BELOHLÁVEK, O.—PRIBIL, E.: Hutnicke listy **21**, 418 (1966).
5. KLIMECKI, W.: Prace Inst. Min. Hutn. **7**, 183 (1955).
6. KLIMECKI, W.: Biul. Inf. Inst. Min. Hutn. **10**, 37 (1956).
7. SPAUSZUS, S.: Neue Hütte **7**, 47 (1962).
8. DOERFFEL, K.—SCHULZE, M.—SPAUSZUS, S.: Neue Hütte **7**, 377 (1962).
9. SAJÓ, I.: M. Kémiai Folyóirat **61**, 9 (1955).
10. RÉPÁS, P.—ÚJVÁRY, J.: im Druck.
11. Handbuch für das Eisenhüttenlaboratorium, Bd. 2. Düsseldorf 1941.
12. SAJÓ I.: M. Kémiai Folyóirat **57**, 8 (1951).
13. SAJÓ, I.: Schnellanalyse von Stählen (ung.). Mérnöki Továbbképző Intézet (Institut für Ingenieursfortbildung), Nr. 2866, p. 46. (1953/54).
14. RÉPÁS, P.—SAJÓ, I.—GEGUS, E.: Zeitschrift für analytische Chemie **207**, 262 (1965).

Dipl. Ing. Doz. Dr. Imre SZEBÉNYI Budapest, XI., Budafoki út 8, Ungarn
Pál RÉPÁS Budapest, XI., Fehérvári út 130, Ungarn