

## Zu Rudolf Biedermanns 60jährigem Doktorjubiläum.

Dr. Rudolf Biedermann, Geh. Regierungsrat und Professor an der Universität Berlin, feierte am 27. November den Tag, an welchem er vor 60 Jahren in Göttingen zum Doctor philosophiae promoviert. Alle Fachgenossen haben Anlaß, an diesem Tage seiner zu gedenken und mit ihm auf seine Laufbahn zurückzublicken, während deren er sich unausgesetzt im Dienste von Wissenschaft und Industrie erfolgreich betätigt hat.

Biedermann wurde am 22. Februar 1844 in Ustar geboren. Er absolvierte das Gymnasium in Göttingen und promoviert daselbst im Jahre 1868 mit einer Arbeit über Amido-benzoësäuren. Er war zunächst Assistent am Chemischen Laboratorium der Königlichen Akademie der Wissenschaften in München, dann 1869/70 Lehrer der Chemie an der Ecole supérieure zu Mülhausen im Elsaß. Am 8. März des Jahres 1879 habilitierte er sich für Chemie an der Universität Berlin und wurde dort am 20. März 1886 zum a. o. Professor ernannt.

Schon vorher, am 16. August 1877, war Biedermann als technischer Hilfsarbeiter ins Kaiserliche Patentamt eingetreten, wo er am 1. April 1883 zum etatmäßigen Hilfsarbeiter ernannt wurde. Am 6. November 1883 erfolgte die Bestallung zum nebenamtlichen Mitglied des Patentamtes, am 6. November 1905 die Ernennung zum Geh. Regierungsrat; am 18. Juni 1907 wurde er hauptamtliches Mitglied und an die Stelle eines Mitgliedes der Beschwerdeabteilung berufen. Am 1. September 1907 ist Biedermann aus dem Reichsdienst ausgeschieden. An äußeren Auszeichnungen erhielt er den Roten Adlerorden 3 Kl. und den Kronenorden 3. Kl.

Biedermann hat hauptsächlich das Patentwesen auf dem Gebiete der Explosivstoffe bearbeitet und war als Gutachter, besonders auch bei Unglücksfällen, bekannt wegen der Sachlichkeit und Schärfe seines Urteils und seines hohen Verantwortungsgefühls. Durch seine Kenntnis der Patentanmeldungen war gerade er dazu berufen, ein Werk „Die Sprengstoffe, ihre

Chemie und Technologie“ (1910 und 1917) zu schreiben, das erste Buch, welches in gedrängter Form jenes Gebiet auch dem Laien verständlich macht. Hierdurch und durch seine hervorragende Tätigkeit im Patentamt hat Biedermann zur Entwicklung der damals jungen deutschen Sprengstoffindustrie wesentlich beigetragen.

Unser Jubilar hat sich ferner ein großes Verdienst dadurch erworben, daß er den bekanntlich unentbehrlichen „Chemiker-Kalender“ (1. Jahrgang 1879) begründete und als Herausgeber des technisch-chemischen Jahrbuches tätig war. Er hat es dadurch verstanden, das chemische Wissen in übersichtlicher und knapper Form der Allgemeinheit zugänglich zu machen, und dadurch die Chemie und ihre Anwendungen in ihrer Gesamtheit sehr gefördert.

Seine Experimentalarbeiten fallen in die Jahre 1869 bis 1878 und betreffen: Versuche über Bodenabsorption; Versuche über den Einfluß der Ernährung auf die Milchproduktion; Terpendibronid; Phenylendiessigsäure; Knallsäurederivate; Kresolderivate; Nitronaphthol; Kresotinsäure; Umwandlung des Naphthylamins im Nitronaphthol; Bromnitronaphthol; Athylen-diphenyl-diamin; Ersetzbarkeit der Amidogruppe durch Hydroxyl in Nitraminen; Mesitol; Untersuchung des Harnes Neugeborener; Gaultherien; Oxymercaptane; Einwirkung von Phthalsäureanhydrid auf aromatische Diamine; Disuccinyl-phenylen-diamin; Rottfärbung gelber Ziegelsteine; Bunsenbrenner aus Glas. —

Die meisten dieser Themen lassen erkennen, daß Biedermann zu den Männern gehört, welche an den Fundamenten der deutschen Chemie und ihrer Anwendungen erfolgreich mitgearbeitet haben, und daß er die Traditionen der berühmten Göttinger und Münchener Schulen, denen er entstammt, getreulich gehütet hat.

Wenn an seinem Ehrentage der Rektor der Universität Berlin und die Dekane der vier Fakultäten als „große Senatsdeputation“ ihm in feierlicher Weise Glück wünschten, so dürfen auch die Mitglieder des Vereins deutscher Chemiker ihm huldigen, da sie ihn mit Stolz zu den ihrigen zählen.

A. Binz [A. 212.]

## Über den heutigen Stand der Bestimmung von Sauerstoff in Stahl und Eisen.

Von Dipl.-Ing. OSKAR MEYER.

Eisehüttenmännisches Institut Aachen.

(Eingeg. 20. Juni 1928.)

Eisen und Stahl stehen während der Erzeugung und Weiterverarbeitung stets in Berührung mit sauerstoffhaltigen, festen, flüssigen und gasförmigen Verbindungen sowie auch mehr oder weniger mit elementarem Sauerstoff selbst. Es ist daher natürlich, daß im Laufe dieser technischen Prozesse das Eisen bis zu einem gewissen, wenn auch geringen Grade Sauerstoffverbindungen unter Veränderung seiner ursprünglichen Eigenschaft aufnimmt. Wird auch der größte Teil des an Eisen gebundenen Sauerstoffs späterhin durch Desoxydation wieder entfernt, so bleiben doch kleine Mengen

zurück, die zum Teil als FeO in fester Lösung mit Eisen vorliegen, zum Teil aber auch als freies, ausgeschiedenes Oxydul auftreten. Weiterhin reagieren die vorhandenen Legierungskomponenten und die zugegebenen Desoxydationsmittel mit der sauerstoffhaltigen Phase nach Maßgabe der obwaltenden Reaktionsverhältnisse unter Bildung entsprechender Oxyde, wie z. B.  $MnO$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $Cr_2O_3$  usw., die wiederum unter sich und mit FeO Verbindung und Oxydkomplexe bilden können, und als solche in Form von Einschlüssen in technischem Eisen immer nachzuweisen sind. Ihre Zu-

sammensetzung, Menge, Größe und Verteilung hängen ab von den chemischen und physikalischen Bedingungen, die bei ihrer Entstehung herrschten und können durch die Chargenführung, beim Vergießen und bei der Desoxydation beeinflußt werden. Außerdem besteht noch die Möglichkeit, daß Teile der Ofenauskleidung, der Pfanne und der Abstichrinne die Menge der groben Einschlüsse vergrößern<sup>1)</sup>.

Sowohl der als FeO in Lösung befindliche Sauerstoff<sup>2)</sup> wie auch die oxydischen Einschlüsse üben einen weitgehenden Einfluß aus auf die Eigenschaften des technischen Eisens. Im Gegensatz zu den meisten anderen Elementen, die sich in dem Eisen vorfinden, wirken sich die Oxydulgehalte, die durch eine gewöhnliche Stahlanalyse nicht erfaßt werden, schon bei sehr kleinen Konzentrationen und Konzentrationsveränderungen deutlich aus. Diese Tatsache und das stärker hervortretende Bestreben der Hüttenkunde, die Vorgänge bei der Erzeugung von Stahl und Eisen in ihren Grundbedingungen auch theoretisch zu erklären, wobei ja die wechselseitige Beeinflussung von Metall, Kohlenstoff und Oxyd bekanntlich das größte Interesse beansprucht, veranlaßten den Ausbau der Sauerstoffbestimmung in ihrer heutigen Form.

Der Wunsch, eine brauchbare Sauerstoffbestimmung zu schaffen, regte sich zuerst um die Mitte des vorigen Jahrhunderts nach der Herstellung des ersten erblasenen Stahles. Das Problem fand eine Reihe von Bearbeitern, unter denen insbesondere Ledeberg genannt sei.

In neuerer Zeit widmete sich besonders der leider zu früh verstorbene Vorsteher des Eisenhüttenmännischen Instituts zu Aachen, Paul Oberhoffer, der Erforschung des Einflusses des Sauerstoffs auf die Eigenschaften des technischen Eisens und schenkte naturgemäß zunächst der quantitativen Erfassung dieser unerwünschten Stahlbegleiter seine Aufmerksamkeit. Es sei hier nur darauf hingewiesen, daß es in letzter Zeit gelang, Beziehungen aufzudecken zwischen dem Sauerstoffgehalt und einer Reihe von mechanischen, thermischen und magnetischen Eigenschaften von Stählen. Im allgemeinen ist eine Erhöhung des Sauerstoffgehaltes mit einer Verschlechterung der Materialeigenschaften verbunden, wobei allerdings noch nicht geklärt ist, in welcher Weise sich der Einfluß der einzelnen Oxyde auswirkt<sup>3)</sup>, und wo in jedem Falle die Grenzkonzentrationen liegen, deren Überschreiten erst einen bestimmten Effekt hervorzubringen vermag<sup>4)</sup>.

Alle diese für Wissenschaft und Technik gleich wichtigen Ergebnisse wurden nur ermöglicht durch die Fortschritte, die bei der Durchbildung der Sauerstoffbestimmung in den letzten acht Jahren erzielt wurden. Diese vielseitigen und neuartigen Untersuchungsverfahren lassen sich in zwei große Gruppen einteilen:

<sup>1)</sup> Vgl. G. Mars, Stahl u. Eisen 32, 1557 [1912].

<sup>2)</sup> Nach Rosenthal u. Tritton, Journ. Iron and Steel Inst. 110, 80 [1924], liegt die Sättigungsgrenze von FeO in flüssigem Eisen bei 0,21% O; nach C. H. Herty, Carn. Inst. of Techn. 34, 1 [1927], bei 1550° C 0,2120, bei 1650° C 0,37520.

<sup>3)</sup> Siehe auch die anscheinend widersprechende Angabe über das Verhalten von Oxyden im Gußeisen, Oberhoffer u. Piwowarsky, Stahl u. Eisen 46, 403 [1926].

<sup>4)</sup> So gibt z. B. Wimmer, B. d. W. A. d. E. 50 [1924], als Rotbruchgrenze einen Gehalt von 0,13% O an.

#### a) Rückstandsverfahren

1. unter Benutzung von wässrigen und alkoholischen Lösungen,
2. auf galvanischem Wege,
3. mit Hilfe von reaktiven Gasen.

#### b) Reduktionsverfahren

1. mit Wasserstoff,
2. mit Kohlenstoff (Heißextraktionsverfahren).

Die Verfahren, durch Atzung Zahl und Art der Einschlüsse zu bestimmen<sup>5)</sup>, durch Untersuchung des bei der Zementation eines Stahls auftretenden Gefüges<sup>6)</sup>, durch mechanische Trennung der Schlackeneinschlüsse von Bohrpulver<sup>7)</sup> oder durch Rotbruchprobe den Sauerstoffgehalt zu erfassen, sollen hier nicht behandelt werden, da diese Prüfungen, so wertvoll sie auch im einzelnen für den praktischen Betrieb sein können, nur qualitativen Wert besitzen und vom rein chemischen Standpunkt aus weniger interessieren. Ebenso sollen nur die neuesten vervollkommenen Verfahren Berücksichtigung finden und auf die übrigen nur so weit eingegangen werden, als es bei der Besprechung der Methoden für nötig befunden wird.

#### Die Rückstandsverfahren.

Das Prinzip der Rückstandsverfahren beruht darauf, mit Hilfe von Agensien, die nur die metallischen und nichtoxydischen Bestandteile des Stahls (Carbide, Sulfide, Phosphide, Nitride) lösen, die vorhandenen Oxyde zu isolieren und zu bestimmen.

Aus der großen Zahl derartiger Bestimmungsmethoden schälten sich in den letzten Jahren einige wenige heraus, die in steigendem Maße Eingang in die eisenhüttenchemischen Laboratorien fanden. Während die Verfahren mit Hilfe von Kupfersulfatlösung<sup>8)</sup>, Kupfersulfat-Natriumchloridlösung<sup>9)</sup>, Kupferammoniumchloridlösung<sup>10)</sup>, Kupferkaliumchloridlösung<sup>11)</sup>, Eisenchloridlösung<sup>12)</sup> und Quecksilberchloridlösung<sup>13)</sup> nicht zum Ziele führten, erwiesen sich wässrige Brom-Bromkalium-, alkoholische Jodlösungen und verdünnte Salzsäure und Salpetersäure brauchbar zur Bestimmung einiger oxydischer Einschlüsse. Die bei der Verwendung von Salzlösungen immer auftretenden Mengen von basischen Eisensalzen und basischen Kupfersalzen usw. erfordern ein starkes Auswaschen mit verdünnter Säure und lassen diese Methoden für eine FeO- und MnO-Bestimmung untauglich erscheinen. Vor allem steht ihrer Anwendung aber im Wege die geringe Reaktionsgeschwindigkeit und damit die große Analysendauer. Auch die mit Bromlösungen erhaltenen Resultate rechtfertigen keineswegs die in sie gesetzten Erwartungen<sup>14)</sup>, da sich die Oxydulate, wie Diepschlag<sup>15)</sup> und später Oberhoffer und Ammann<sup>16)</sup> nachweisen konnten, zum Teil in wässrigen Bromlösungen lösten,

<sup>5)</sup> G. Mars, I. c.

<sup>6)</sup> Ehn, Iron and Steel Inst. 105, 157 [1922].

<sup>7)</sup> Siehe Stead, Iron and Steel Magazin 1905.

<sup>8)</sup> Kerpely, Berg- u. hüttenm. Ztg. 38, 444 [1879].

<sup>9)</sup> Barrows u. Turner, Journ. chem. Soc. London 61, 351 [1882].

<sup>10)</sup> Berzelius, J. B. 1897, 647; vgl. Fischer, Stahl u. Eisen 32, 1564 [1912].

<sup>11)</sup> Bettel, Chem. News 43, 100 [1881].

<sup>12)</sup> Troilus, Jern. Kontorets Ann. 89, 664 [1884].

<sup>13)</sup> Rose, Handb. d. analyt. Chem. 1867, Bd. 2.

<sup>14)</sup> Schneider, Österr. Berg- u. Hüttenm. Ztg. 48, 258 [1900]. Kirpach, Diss. Aachen 1920.

<sup>15)</sup> Diepschlag, Stahl u. Eisen 43, 1077 [1923].

<sup>16)</sup> Oberhoffer u. Ammann, ebenda 47, 1536 [1927].

obwohl die Bildung von Bromwasserstoffsäure und Bromsäure in dieser Lösung in starkem Maße durch das zur Erhöhung der Löslichkeit von Brom zugesetzte Kaliumbromid zurückgedrängt wurde. Die Bildung von unlöslichen basischen Eisen- und Mangansalzen sowie die Fixierung des in der Bromidlösung gelösten, durch Hydrolyse entstehenden  $\text{Fe(OH)}_3$  auf den gewöhnlichen Filterpapieren bedingen Fehlerquellen, die sich auch durch Luftabschluß, Verwendung nichtwässriger Lösungen und geeigneter Auswaschmittel, z. B. Ammoniumtartrat oder mit Kaliumbichromat, versetzte verdünnte Schwefelsäure nicht vollständig beseitigen ließen. Sie waren der Anlaß, daß man die Bestimmung von  $\text{FeO}$  und  $\text{MnO}$  unter Benutzung dieses Lösungsmittels verwarf. Oberhoffer und Ammann verbesserten das schon von Scherer<sup>17)</sup> abgeänderte Schneiderische Bromverfahren, und es gelang ihnen damit, in einwandfreier Weise freie Kieselsäure, Silicatkieselsäure — von Eisen-, Mangan- oder Tonerdesilicaten herrührend — und Tonerde nicht nur in Flußeisen und niedriggekohlten Stählen, sondern auch in hochgekohlten Stählen, in Guß- und Roheisen zu bestimmen.

Auf Grund planmäßiger Untersuchungen über die Löslichkeit von Oxyden in den verschiedensten Lösungsmitteln<sup>18)</sup> wurde folgende Methode vorgeschlagen: 100 g Kaliumbromid und 60 g Brom werden in 1 l Wasser gelöst, zwecks Reinigung filtriert und 20 g Stahl mit diesem Filtrat eine halbe Stunde lang geschüttelt. Nach Beendigung des Lösungsvorganges wird auf 2 l aufgefüllt und durch ein Cellafilter filtriert (die Cellafilter sind gegen Alkalien beständige Membranfilter). Das Filter soll dauernd mit Flüssigkeit bedeckt sein und wird, solange es noch braun erscheint, zur Vermeidung der Bildung basischer Salze mit kaltem Wasser, dann erst mit heißem Wasser ausgewaschen. Ist das Filter weiß, so wird mit 500 ccm 3%iger heißer Sodalösung nachgewaschen und schließlich der Rückstand nacheinander mit heißem Wasser, 50 ccm kalter 5%iger Salzsäure und endlich mit kaltem destilliertem Wasser behandelt. Das Filter wird trocken gesaugt, und alsdann wie bei der üblichen  $\text{SiO}_2$ -Bestimmung verfahren.

Auf diese Weise lassen sich Fehlerquellen umgehen, die in früheren Arbeiten dadurch auftreten, daß die aus dem Eisensilicid des Stahles durch Hydrolyse gebildete kolloidale Kieselsäure durch Adsorption am Filter und an Kohlenpartikeln den  $\text{SiO}_2$ -Wert scheinbar erhöhen. Die von Dickens und Bardenheuer<sup>19)</sup> gefundene Abhängigkeit der  $\text{SiO}_2$ -Werte vom C-Gehalt und Si-Gehalt des Stahles konnte erklärt und beseitigt werden. Durch die kurze Behandlung mit verdünnter Natriumcarbonatlösung wird die eigentliche Schackenkieselsäure nicht angegriffen. Vergleichende Löslichkeitsuntersuchungen an reinster gefällter Kieselsäure ergaben, daß nach Überschreitung einer Glühtemperatur von 1000° die Löslichkeit der Kieselsäure in den verwendeten Lösungen praktisch zu vernachlässigen war. Die Verwendung von Membranfiltern<sup>20)</sup> stellt unzweifelhaft einen Fortschritt dar, da diese Filter als bloße Porenfilter keine oder nur sehr schwache Adsorptionsfähigkeit Kolloiden gegenüber aufweisen. Ihre minimale Porengröße bestimmt sie dazu, die im Stahl hochdispers verteilten, feinsten Oxydpartikel zurückzuhalten. Die bei verschiedenen Stahlarten gefundenen

$\text{SiO}_2$ -Gehalte schwanken je nach Herstellungsart des Werkstoffs etwa zwischen 0,0003—0,025% und können bei Guß- und Roheisen noch wesentlich höhere Werte erreichen.

Mit der Bestimmung der Gesamtkieselsäure wird die Tonerdebestimmung verbunden, da festgestellt worden war, daß ebenso wie Kieselsäure hochgeglühte Tonerde, selbst fein verteilt, von den benutzten Lösungen nicht angegriffen wird. Beide,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$ , sind ja bei der Herstellung des Stahls und Roheisens Temperaturen ausgesetzt, die 1000° wesentlich übersteigen. Die Tonerde wird entweder nach der Phosphatmethode oder nach der Differenzmethode bestimmt, nach dem die beim Abrauchen der Kieselsäure erhaltenen Rückstände,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ , in chrom- und titanfreien Stählen, durch eine Bisulfatschmelze in Lösung gebracht worden sind.

Die Anwesenheit von Eisen- und Mangancarbid, von Phosphiden und Sulfiden stört die Durchführung der Bestimmung nicht, da diese Verbindungen gelöst werden. Die Methode ist daher auf fast alle üblichen Stahl- und Eisensorten anwendbar. Nur hochsilizierte Stähle, Chrom- und Chromwolframstähle, verursachen im Verlauf der Bestimmung Schwierigkeiten, die sich bisher noch nicht haben bewältigen lassen. Schon die Filtration der Lösungen wird erschwert durch starkes Ausflocken von Kieselsäure bzw. von Chromhydroxyd, und in den Rückständen derartiger Stähle finden sich stets schwer lösliche Carbidpartikelchen.

Die wässrigen Jod- und Jod-Jodkaliumlösungen<sup>21)</sup> lassen sich ebenfalls zur Bestimmung von Siliciumdioxyd und Aluminiumoxyd verwenden, doch beanspruchen diese Lösungen entsprechend der geringen Aktivität des Jodes längere Einwirkungszeiten, und die störende Ausscheidung basischer Salze tritt in noch stärkerem Maße auf als bei Bromlösungen.

In letzter Zeit scheint es gelungen zu sein, neben  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  auch  $\text{MnO}$  quantitativ zu erfassen. Da die im Aachener Eisenhüttenmännischen Institut durchgeführten Versuche über die Löslichkeit verschieden thermisch behandelter  $\text{MnO}$ -Proben in Brom und Salzlösungen zu negativen Resultaten geführt hatten, versuchte Willems<sup>22)</sup> wie früher auch schon Eggertz<sup>23)</sup>, mit wässriger Jodlösung die Oxydulate des Mangans und des Eisens zu isolieren.

Es stellte sich aber heraus, daß bei Durchführung derartiger Bestimmungen Wasser und Sauerstoff unbedingt ausgeschaltet werden müssen, wenn man nicht durch Oxydation und Hydrolyse der primären Reaktionsprodukte zu völlig irreversiblen Ergebnissen gelangen will. Es wurde daher eine kaltgesättigte alkoholische Jodlösung (115 g doppelsublimiertes Jod auf 1000 ccm absoluten Alkohol) benutzt, die nach Filtration durch ein Cellafilter zum Lösen der Eisenspäne verwendet wurde. Die Lösung geschah unter Luftabschluß in Stickstoffatmosphäre und wurde durch Schütteln der verschlossenen Flasche in einem Wagner'schen Schüttelapparat beschleunigt. Eine Schüttelzeit von 30—40 Minuten genügte zur Lösung von 10 g Eisenspänen. Als Waschflüssigkeit diente wasserfreier Alkohol.

Willems konnte leider keine Löslichkeitsbestimmung mit reinstem, längere Zeit im Wasserstoffstrom gebrühtem  $\text{MnO}$  durchführen, doch kann man der Veröffentlichung entnehmen, daß Kahlbauersches  $\text{MnO}$  (mit höheren Mn-Oxyden verunreinigt) nach kurzem Glühen in der Jodlösung unlöslich wurde. Das Verfahren

<sup>17)</sup> Scherer, Diss. Aachen 1924.  
<sup>18)</sup> Ammann, Diss. Aachen 1927.

<sup>19)</sup> Dickens u. Bardenheuer, Mitt. Kais. Wilh.-Inst. IX, 195 [1927].

<sup>20)</sup> Bachmann u. Zichmondy, LIEBIGS Ann. 103, 119 [1918].

<sup>21)</sup> Eggertz, Polytechn. Journ. 188, 119 [1868]; Eng. 1888, 71.

<sup>22)</sup> Willems, Arch. Eisenhüttenw. 1, 605 [1928].

<sup>23)</sup> Eggertz, l. c.

läßt sich anwenden auf normale Eisensorten mit einem C-Gehalt unter 0,4%. Die Versuche sollen ausgedehnt werden auf die gleichzeitige Bestimmung des FeO.

Diese Methoden, die zwar den Vorzug der Schnelligkeit besitzen, dafür aber mit verhältnismäßig teuren Analysenmaterialien durchgeführt werden müssen (Jod) oder gesundheitsschädliche Wirkungen ausüben (Brom), wurden ergänzt durch Verwendung von Säuren. Schon Morfitt und Both<sup>24)</sup> versuchten mit verdünnter Salzsäure, Parry und Morgan<sup>25)</sup> mit einem Gemisch von verdünnter Schwefelsäure und Kaliumbichromat Schlackeneinschlüsse zu bestimmen, während Kirchlinne<sup>26)</sup> verdünnte Salzsäure benutzte, um  $Al_2O_3$  in Stahl und Eisen zu erfassen. Größere Bedeutung für die Erforschung der Art, Menge und Verteilung von Schlackeneinschlüssen in Gußblöcken erlangte die Arbeit von Dickenson<sup>27)</sup>, der auf Grund einer früheren Arbeit von Stead<sup>28)</sup> ein Verfahren entwickelte, mit 10%iger Salpetersäure die oxydischen Bestandteile von den metallischen Elementen des Stahles zu trennen. Die Gesamtbestimmung dauert etwa acht Tage, da mit großen Einwagen bis zu 100 g gearbeitet, und nur durch Nachfüllen frischer Salpetersäure und durch Lufteinblasen für eine größere Lösungsgeschwindigkeit gesorgt wird. Die sekundäre Silicidkieselsäure wird durch Kochen mit 10%iger Natronlauge gelöst. Der Rückstand enthält nach dem Filtrieren  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ , Eisen-Mangan- und Aluminiumsilicate, in Form feinster Kugelchen mit blanker Oberfläche. FeO und MnO lassen sich auf diese Weise nicht bestimmen. Wenn auch die größeren Schlackeneinschlüsse mikroskopisch keinen Angriff oder Anzung erkennen lassen, so ist noch fraglich, ob die feinstverteilte Kieselsäure nicht von der kochenden Lauge angegriffen wird.

Die Versuche, Einschlüsse in Roheisen und Stahl mit Hilfe des elektrischen Stromes in verdünnten Säuren zu bestimmen, die Eisenprobe also anodisch zu lösen<sup>29)</sup>, haben bisher keine Geltung erlangen können. Es wurde nachgewiesen<sup>30)</sup>, daß sich an der Anode Reaktionen abspielen, die in unkontrollierbarer Weise die Ergebnisse beeinflussen und zweifelhaft erscheinen lassen. Jedoch wäre es wünschenswert, heute mit verbesserten Mitteln den bei der Elektrolyse aufgetauchten Fragen nachzugehen und festzustellen, ob diese Methode unter allen Umständen aussichtslos ist. Derartige, unter Beachtung des Elektrolyten, der Stromdichte, des Anodenpotentials und der Temperatur durchgeführte Untersuchungen sind im Eisenhüttenmännischen Institut Aachen aufgenommen worden.

Hierhin gehört auch die Anwendung von Salzsäuregas zur Bestimmung von Schlackeneinschlüssen, die in Vergessenheit geraten ist und einer Nachprüfung bedarf.

Die Benutzung des Chlorstroms zur Verflüchtigung der metallischen Bestandteile eines Stahles und damit zur Bestimmung der Oxyde darf man als die klassische Aufschlußmethode ansprechen. Die älteren Arbeiten tragen zumeist qualitativen Charakter, da es nicht gelang, völlig reines Chlor herzustellen, und auch dem Angriff der Oxyde durch Chlor und den Umsetzungen nicht

genügend Beachtung geschenkt wurde. Einwandfrei erforscht ist in neuerer Zeit das Verhalten der im Eisen eingeschlossenen Kieselsäure beim Chloraufschluß von Bardehauer und Dickens<sup>31)</sup>. Nach den Ergebnissen dieser Arbeit ist die quantitative Erfassung der im Eisen und Stahl vorliegenden Kieselsäure durch Verflüchtigung des Eisens im Chlorstrom bei Temperaturen, die 600° nicht wesentlich übersteigen, möglich, ohne daß dabei mit einer Umsetzung mit etwa vorhandenem C oder Metalloxyden zu rechnen ist.

Das Problem wurde in allerjüngster Zeit von Wasmuth<sup>32)</sup> bearbeitet, der eine Versuchsanordnung und -durchführung angibt, die den vorher gekennzeichneten Schwierigkeiten in jeder Weise Rechnung trägt. Zunächst werden die durch das unreine Chlor bedingten Fehler dadurch vermieden, daß im Gegensatz zu allen früheren Untersuchungen das Chlorgas nach chemischer Reinigung und nochmaliger Verflüssigung mittels Kohlendioxyd und Äther praktisch vollkommen von den restlichen Verunreinigungen, Kohlenoxyd und Sauerstoff, durch Absaugen befreit wurde. Weiterhin stellte sich heraus, daß die früher beobachteten Umsetzungen der oxydischen Rückstandkomponenten hauptsächlich deswegen in so starkem Maße aufgetreten waren, weil bei den älteren Arbeiten die Chlorierung bei relativ hohen Temperaturen (600°) vorgenommen worden war, wodurch die Umsetzungen stark begünstigt wurden. Auf Grund eingehender Untersuchungen über das Verhalten von Metalloxyden, Metalloxyden + Kohlenstoff sowie Metall-sulfid- und -phosphidgemischen gegenüber Chlor bei verschiedenen Temperaturen wird daher eine Tieftemperatur-chlorierung bei etwa 350° angewandt. Es zeigte sich, daß Kieselsäure und Tonerde, wie ja zu erwarten war, von dem Chlorstrom selbst bei höheren Temperaturen auch in Gegenwart von Kohlenstoff nicht angegriffen wurden und so ohne weiteres zu bestimmen sind. Bei der Bestimmung von Eisen- und Manganoxydul wurde beobachtet, daß schon bei relativ niedriger Temperatur (300°) Umsetzung des Oxyduls zu Oxyd erfolgt, daß aber bis 400° bei FeO eine sauerstoffabbarende Wirkung des Chlorgases selbst in Gegenwart von Kohlenstoff nicht zu beobachten ist, während es bei MnO unter gewissen Umständen leicht möglich erscheint. Eisen- und Mangansilicate werden ebenfalls bei diesen Temperaturen nicht angegriffen.

Es lassen sich dennoch neben  $SiO_2$  und  $Al_2O_3$ , Eisen- und Mangansilicate, wie auch FeO bestimmen unter Berücksichtigung der Umsetzung von FeO zu  $Fe_2O_3$ , wenn Chlorierungstemperaturen von 350° angewandt werden. Die Bestimmung des MnO erscheint ungewiß. Störend wirken größere Mengen Phosphor und Schwefel, die die Chlorierung der Oxyde schon bei tiefen Temperaturen eintragen lassen. Der Einfluß des Phosphors läßt sich jedoch dadurch erfassen und unschädlich machen, daß man die gebildete Phosphorsäure im Rückstand bestimmt und auf Oxyd umrechnet, während der Einfluß des Schwefels einen nicht näher bestimmbarer Fehler verursachen kann.

Ein Ersatz des Chlorgasstromes durch Bromdampf ist noch nicht versucht worden und wird, so aussichtsreich er auch bei der geringen Reaktionsfähigkeit des Broms Metalloxyden gegenüber zu sein scheint, durch die höheren Sublimationstemperaturen der Eisen- und Manganbromide erschwert werden.

(Fortsetzung folgt.) [A. 184.]

<sup>24)</sup> Journ. prakt. Chem. 61, 33 [1854].

<sup>25)</sup> Stahl u. Eisen 13, 897 [1893].

<sup>26)</sup> Journ. Ind. eng. Chem. 7, 806 [1915].

<sup>27)</sup> Journ. Iron and Steel Inst. 113, 177 [1926].

<sup>28)</sup> Stead, I. c.

<sup>29)</sup> Lippert, Ztschr. analyt. Chem. 2, 48 [1863]. Weyl, Ztschr. prakt. Chem. 85, 307 [1862].

<sup>30)</sup> Schneider, I. c., und Fischer, I. c.

<sup>31)</sup> I. c.

<sup>32)</sup> Dissertation Aachen 1928, veröffentlicht in Stahl u. Eisen demnächst.