

Zur Frage der Kieselsäurebestimmung in Stahl und Eisen.

Von Dr.-Ing. ROLAND WASMUHT, Aachen.

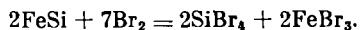
(Eingeg. 10. April 1929.)

Einwände gegen die Anwendung des Bromverfahrens zur Bestimmung der Kieselsäure im Stahl werden entkräftet. Die Apparatur und Arbeitsweise zum Bromverfahren werden beschrieben. Kritische Behandlung der Frage des Anwendungsbereiches und der Vor- und Nachteile des Bromverfahrens gegenüber dem Chlorverfahren.

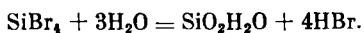
In jüngster Zeit erschien ein Aufsatz von P. Dickens¹⁾, in dem ein Verfahren und eine Apparatur zur Bestimmung von Kieselsäure in Stahl und Eisen durch Chloraufschluß beschrieben wurden. In der Einleitung erwähnt der Verfasser, daß nach Untersuchungen von Bardenhauer und Dickens²⁾ eine andere Bestimmungsmöglichkeit der Kieselsäure, nämlich der Aufschluß durch Brom-, Bromkaliumlösung in der von Oberhoffer und Scherer³⁾ angegebenen Ausführung bei Stahlproben mit einem Siliciumgehalt über 2,5% und einem Kohlenstoffgehalt über 0,1% nicht zum Ziele führt.

In diesem Zusammenhange sei darauf hingewiesen, daß diese Einwände gegen das Bromverfahren inzwischen durch eine kurz nach der Arbeit von Bardenhauer und Dickens erschienene Arbeit von Oberhoffer und Ammann⁴⁾ widerlegt und beseitigt worden sind.

Bardenhauer und Dickens fanden bei Proben mit hohem Silicium- und Kohlenstoffgehalt zu hohe Kieselsäurewerte, was sie darauf zurückführten, daß vor dem Glühen des Rückstandes das Silicium noch in irgendeiner Bindungsform vorliege, die erst beim Glühen in Kieselsäure übergeführt werde. Daraus zogen sie den Schluß, daß die Methode zu diesen Zwecken unbrauchbar sei. Dieselbe Erscheinung wurde auch von Oberhoffer und Ammann beobachtet und konnte dahin gedeutet werden, daß sich beim Auflösen eines silizierten Stahles kolloidale Kieselsäure etwa nach folgenden Gleichungen bildet:



Dieses gebildete Siliciumtetrabromid wird in Gegenwart von Wasser zersetzt, wobei wasserhaltige Kieselsäure entsteht:



Diese Kieselsäure bildet mit der wässrigen Bromlösung eine verhältnismäßig stabile kolloidale Lösung, die bei der kurzen Dauer einer Bestimmung kaum ausfällt, wohingegen jedoch beim Filtrieren stets ein Ausscheiden der Kieselsäure eintritt. Vor allen bei der Filtration des Rückstandes höher gekohlter Stähle tritt das Festhalten des Kieselsäuregels in erhöhtem Maße ein, indem sich der abgeschiedene Kohlenstoff über das Filter lagert und dort gleichfalls eine verstärkte Adsorption der Kieselsäure durch die voluminösen Kohlenstoffteilchen hervorgerufen wird, die mit steigendem Kohlenstoffgehalt des Stahles zunimmt. Veraschte man nun Rückstand und Filter, so wurden durch die Gegenwart dieser kolloidalen, sogenannten „sekundären“ Kieselsäure zu hohe Kieselsäuregehalte des Stahles vorgetauscht.

Es gibt jedoch ein einfaches Mittel, diese kolloidale sekundäre Kieselsäure unschädlich zu machen und zu

¹⁾ P. Dickens, Apparatur zur Kieselsäurebestimmung in Stahl und Eisen nach dem Chlorverfahren, Chem. Fabrik 2, 51 [1929].

²⁾ Mitt. K. W.-Inst. f. Eisenforsch. 9, 195 [1927].

³⁾ Oberhoffer u. Scherer, Stahl u. Eisen 45, 1555 [1925].

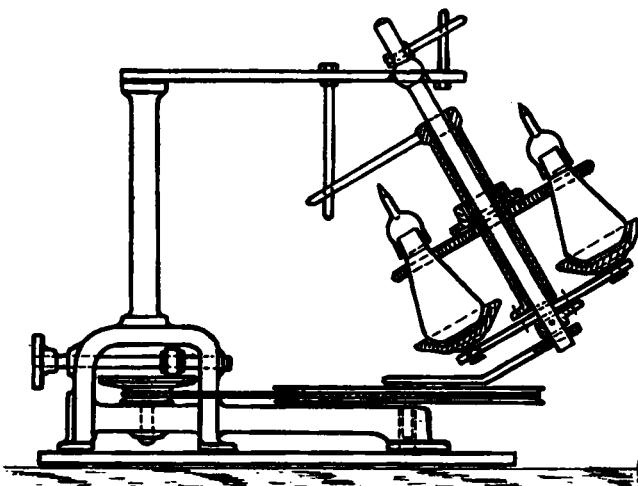
⁴⁾ Oberhoffer u. Ammann, ebenda 47, 1536 [1927].

entfernen, indem man kurze Zeit den erhaltenen Rückstand mit verdünnter Natriumcarbonatlösung auswäscht, wodurch die kolloidale Kieselsäure gelöst, die eigentliche Schlackenkieselsäure jedoch nicht angegriffen wird. Aus vergleichenden Untersuchungen ging einwandfrei hervor, daß reinste gefällte Kieselsäure nach Überschreiten von 1000° Glühtemperatur praktisch keine Löslichkeit in dem angewandten Auswaschmittel mehr zeigte. Die in dem Stahl vorliegenden Kieselsäuregehalte sind während des Fabrikationsvorganges längere Zeit auf wesentlich höhere Temperaturen erhitzt gewesen und völlig in diese unlösliche Form übergegangen.

Verwendet man zudem Membranfilter⁵⁾, die auch Kolloiden gegenüber keine Adsorptionsfähigkeit aufweisen, so kann man sicher sein, bei der Veraschung des Filters keine sekundäre Kieselsäure, sondern lediglich die Schlackenkieselsäure vorzufinden. Es ist jedoch auch durchaus möglich, unter Verwendung einfacher gehärteter Filter einwandfreie Ergebnisse zu erhalten.

Im folgenden seien die zum Zwecke der Kieselsäurebestimmung im Stahl nach dem Bromverfahren von Oberhoffer und Ammann angewandte einfache Apparatur und die Arbeitsweise kurz beschrieben:

Die Lösung der Stahlspäne erfolgt in einfachen Kolben, die durch eine mit einem Bunsenventil versehene Glaskappe mit konischem Schliff verschlossen sind. Diese Kolben werden



Apparatur zum Schütteln von Bromlösung.

in einer in der Abbildung dargestellten Vorrichtung bis zur Beendigung des Lösungsvorganges geschüttelt. Die Schüttelvorrichtung ahmt etwa das ruckweise Rundschwenken der Kolben nach, wie es beim Titrieren vom Laboranten mit der Hand ausgeführt wird. Durch Wahl einer geeigneten Schüttelgeschwindigkeit kann man erreichen, daß 20 g Stahl in etwa 30 Minuten vollständig gelöst sind. Man ist in der Lage, gleichzeitig vier Lösungen unter gleichen Bedingungen auszuführen. Nach beendeter Lösung muß der verbliebene Rückstand abfiltriert werden, wozu man in bekannter Weise ein Membranfilter oder auch ein gehärtetes Filter als Planfilter auf einer Siebplatte aus Porzellan festschraubt. Das Absaugen des Filtrats geschieht

⁵⁾ R. Zsigmondy u. W. Bachmann, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 103, 119 [1918].

mit Wasserstrahlpumpe. Die Anordnung dieser Filtervorrichtung gestattet, während der Dauer der Filtration die Filterfläche mit dem Lösungsmittel bedeckt zu halten, wodurch die Bildung basischer Salze vermieden wird. Die Filterdauer ist auch bei Anwendung von Membranfiltern trotz ihrer kleinen Porenweite von $1-3 \mu$ sehr gering, sie beträgt etwa 3 Minuten für 1 Liter.

Als Lösungsmittel wird eine Lösung von 60 g Brom und 100 g Kaliumbromid in 1 Liter Wasser verwandt. Die Auflösung erfolgt in der oben beschriebenen Apparatur. Nach Beendigung des Lösungsvorganges wird auf 2 Liter aufgefüllt und der verbliebene Rückstand über einem Membranfilter (Cellafilter, d. h. gegen Alkalien beständiges Membranfilter) oder auch einem gehärteten Filter filtriert. Ausgewaschen wird mit dem Lösungsmittel, dann mit kaltem und anschließend mit heißem Wasser. Sobald das Filter weiß ist, wird mit 500 ccm heißer, 3%iger Natriumcarbonatlösung die sekundäre Kieselsäure ausgewaschen, worauf mit heißem Wasser, 50 ccm 5%iger kalter Salzsäure und schließlich mit kaltem Wasser nachgewaschen wird. Das Filter wird nunmehr verascht und die Kieselsäurebestimmung durch Abrauchen mit Flusssäure und Schwefelsäure vorgenommen.

Legt man wegen der Bromdämpfe Wert darauf, Lösen und Filtrieren unter Luftabschluß auszuführen, so kann man auch unter Einhaltung derselben Bedingungen eine von Bardenheuer und Dickens⁶⁾ entwickelte Apparatur benutzen oder eine Anordnung, wie sie Wasmuth⁷⁾ ähnlich der An-

⁶⁾ A. a. O.

⁷⁾ R. Wasmuth, Einiges über Ultrafiltration, Chem. Fabrik 1, 405 [1928].

ordnung von Bardenheuer und Dickens zu diesem Zweck angewandt hat.

Die mit diesem verbesserten Bromverfahren erhaltenen Werte stimmen gut überein mit den Werten des Chlorverfahrens, auch bei hochsiliziertem und hochgekohlem Stahl. Nach Ansicht des Verfassers, der sich selbst lange und eingehend mit dem Brom- und vor allem dem Chlorverfahren beschäftigt hat, verdient für die Zwecke der einfachen Kieselsäurebestimmung im Stahl das Bromverfahren in solchen Fällen den Vorzug, wenn es sich darum handelt, nur einige seltene Bestimmungen auszuführen. Das Verfahren ist so außerordentlich einfach, beansprucht kaum eine Apparatur und ist schnell durchgeführt. Zur Not genügt ein einfacher Erlenmeyerkolben. Das Schütteln läßt sich auch unter dem Abzuge mit der Hand ausführen. Für laufende Reihenuntersuchungen wäre allerdings wegen der gesundheitsschädlichen Wirkung des Bromdampfes entweder eine der zuletzt erwähnten Apparaturen, die Lösen und Filtrieren unter Luftabschluß gestatten, oder das Chlorverfahren vorzuziehen. Wenn man das Chlorverfahren lediglich zum Zwecke der Kieselsäurebestimmung anwendet, so hat es den Vorzug, daß der erhaltene Rückstand nicht ausgewaschen zu werden braucht, sondern sofort analysiert werden kann. Anderseits erfordert es eine umständlichere Apparatur.

[A. 63.]

Die Arbeiten des Chemikerausschusses des Vereins deutscher Eisenhüttenleute.*)

Referat nach den Berichten Nr. 43 bis 63 aus den Jahren 1925 bis 1929 von W. Böttger, Leipzig.

In vielen dieser Arbeiten sind für den Chemiker und im besonderen für den Analytiker zahlreiche wichtige Erkenntnisse niedergelegt. Es sind manche Fragen, denen der einzelne im Hinblick auf die „Unwissenschaftlichkeit“ aus dem Wege geht, in umfassender und gründlicher Weise unter weitgehender Ausschaltung individueller Momente bearbeitet, und in anderen sind unter Aufwendung erheblicher Mittel Fragen in Angriff genommen worden, die auch für andere Metalle und Legierungen von Bedeutung sein dürften. Der Referent hat es deshalb für angezeigt gehalten, den wesentlichen Inhalt der einzelnen Aufsätze auszugsweise kurz wiederzugeben. Da die Berichterstattung sich aus äußeren Gründen ungebührlich verzögert hat, liegen über einzelne Fragen mehrere Aufsätze vor. Es ist daher hier so verfahren worden, daß die Aufsätze nicht nach der Reihenfolge des Erscheinens bearbeitet sind, sondern es sind vier Gruppen von verwandten Themen gebildet worden. Die I. Gruppe umfaßt die Bestimmung des Kohlenstoffs, des Kobalts in Roheisen bzw. Stahl und des Schwefels in Kohlen und Koks (Nr. 43, 49, 51, 45). Die II. Gruppe behandelt die Bestimmung von Kieselsäure in Erzen, Schlacken und von Silicium in Roheisen, Stahl u. ä. (Nr. 47, 48, 59, 52, 60). Die III. Gruppe bezieht sich auf die Bestimmung von Gasen in Eisen und Stahl und damit zusammenhängende Fragen (Nr. 46 und 54 bis 57). Endlich sind in der IV. Gruppe die verschiedenen sonst behandelten Fragen zusammengefaßt (Nr. 44, 50, 53, 58, 61 und 62).

I. Gruppe.

Bericht Nr. 43. Chefchemiker Dr. phil. E. Schiffer, Essen: „Die Bestimmung des Kohlenstoffs in Roheisen, Stahl und Ferrolegierungen durch Verbrennen im Sauerstoffstrom.“ (12 Seiten.)

In diesem Bericht werden die gasanalytische und die maßanalytische Bestimmung behandelt; der erste Teil dieser Arbeit über die gewichtsanalytische C-Bestimmung ist als 23. Bericht in Stahl und Eisen 44, 393/97 [1924] abgedruckt.

*) Sonderdrucke von den einzelnen Aufsätzen können vom Verlag Stahleisen m. b. H., Düsseldorf, zum Preise von 0,15 RM. je Druckseite (für Mitglieder des V. d. E. für 0,08 RM.) bezogen werden.

Das Prinzip des Verfahrens ist, daß die Stahlprobe bei geeigneter Temperatur (1100–1200°) unter Anwendung erprobter Zuschläge (CuO, PbO₂, PbO, auch von Cu) verbrannt wird. Die entweichenden gasförmigen Verbrennungsprodukte werden durch ein mit Glaswolle beschicktes als Staubbänder dienendes Rohr und durch ein schlängenförmiges Kapillarrohr (zur Kühlung) in die Meßbürette geleitet und der Gasgemisch (CO₂, O₂) das Kohlendioxid durch wiederholtes (zweimaliges) Durchleiten durch 33%ige KOH entzogen. (Der O₂-Überschuß ist möglichst niedrig zu bemessen). — Als Sperrflüssigkeit dient 26%ige NaCl-Lösung, und die Reduktion auf Normalbedingungen erfolgt in Verbindung mit der Ermittlung des Prozentgehaltes auf graphischem Wege. — Ein Gehalt an Schwefel stört; dieser läßt sich aber durch eine Chromschwefelsäurevorlage oder durch Bleichromat (im Verbrennungsrohr) beheben.

Die angeführten Versuchsergebnisse von zehn verschiedenen Laboratorien lassen erkennen, daß die Abweichungen von der gewichtsanalytischen Bestimmung bei Gehalten mit 1% C recht gering sind. Mit steigendem C-Gehalt wachsen sie deutlich an und erreichen bei 3–4% C einen recht beträchtlichen Wert. Bei Ferrolegierungen verdient die gewichtsanalytische Bestimmung vor der gasanalytischen den Vorrang. Verhältnismäßig leicht und vollständig verbrennen die Ferromangane.

Die maßanalytische Bestimmung kommt darauf hinaus, daß das entstandene CO₂ durch Ba(OH)₂ oder Bariumchlorid + Natronlauge absorbiert, und der damit verbundene Verbrauch von Lauge durch Titration mit Oxalsäure bzw. Salzsäure ermittelt wird. Die verschiedenen dabei in Betracht kommenden Arbeitsweisen (Abfiltrieren des Niederschlags u. dgl.) sind erprobt und die Ergebnisse einander gegenübergestellt. Auch das sogenannte Bicarbonatverfahren (Titration nach Adsorption durch NaOH auf Entfärbung nach Überführung des Carbonats in Bicarbonat) ist dabei mit befriedigendem Erfolge erprobt worden. Wenn die Verbrennung dabei unter elektrischer Zündung (ohne Erwärmung von außen) durchgeführt wird, wie es z. T. in französischen Eisenhüttenlaboratorien Brauch ist, hat man mit großen Schwankungen in den Ergebnissen zu rechnen, so daß die Arbeitsweise als Betriebskontrolle von beschränktem Wert ist.