

## Über Konstitution und Eigenschaften des säurebeständigen Silicium-Eisengusses.\*)

Von Dr.-Ing. ROLAND WASMUHT, Fried. Krupp A.-G., Essen.

(Eingeg. 17. Mai 1932.)

Eine der interessantesten Eigenschaften der Eisen-Silicium-Legierungen ist ihre mit steigendem Siliciumgehalt ansteigende Säurebeständigkeit. Bereits ein 12% Si enthaltendes Eisen verliert bei 50stündigem Kochen mit 5%iger Salzsäure nur etwa 12,5% an Gewicht, während Gußeisen bei gleicher Behandlung vollkommen aufgelöst wird. Eine Legierung mit 17% Si ist bei dieser Beanspruchung bereits praktisch vollkommen beständig. Im Gebiete von 15—18% Si werden Säurebeständigkeiten erzielt, wie sie von Nutzmatallegierungen sonst nicht erreicht werden. Die Formgebung derartig hochprozentiger Silicium-Legierungen kann ihrer Natur nach nur durch Gießen erfolgen, da die Eisen-Silicium-Legierungen leider oberhalb 4—6% Si ihre Walz- und Schmiedbarkeit verlieren. Wir haben bei den hochprozentigen säurebeständigen Eisen-Silicium-Legierungen also ausgesprochene Gußlegierungen vor uns.

Trotzdem an sich bedeutende Affinitäten der einzelnen die Legierung bildenden Komponenten vorhanden sind, gelingt es also, wie oben gezeigt wurde, eine Beständigkeit zu erzielen, wie sie sonst nur von wesentlich edleren Metallen bekannt ist. Im wesentlichen versucht man mit zwei verschiedenen Theorien, diese Tatsache zu erklären. Die eine Theorie nimmt die Bildung einer unangreifbaren Schutzschicht an, die zweite glaubt als Grundlage für die Unangreifbarkeit die Bildung eines homogenen Mischkristalls voraussetzen zu müssen. Bei den Eisen-Silicium-Legierungen werden vermutlich beide Theorien ihre Berechtigung haben.

Nach der ersten Theorie hätten wir also anzunehmen, daß sich, durch den hohen Siliciumgehalt bedingt, eine Schutzschicht von  $\text{SiO}_2$  bildet, die ähnlich wie z. B.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  eine hohe chemische Widerstandskraft besitzt. Voraussetzung zur Bildung einer derartigen Schutzschicht wäre also die, wenigstens zeitweise, Gegenwart oxydierender Agenzien. Tatsächlich läßt sich feststellen, daß die Beständigkeit des Siliciumgusses vor allem oxydierenden Mitteln gegenüber eine besonders hohe ist.

Diese Deutung langt aber nicht aus, um die bemerkenswert hohe Beständigkeit auch gegen nichtoxydierende Mittel oder die Tatsache zu erklären, daß auch an Stellen ständigen mechanischen Abriebs, z. B. an Kolbenstangen und Kolben bei Säurepumpen, Hahnkücken usw., die gleiche Beständigkeit zu beobachten ist. Hier kommt die zweite Theorie zu ihrem Recht, die fordert, daß die Grundmasse aus homogenen Mischkristallen, d. h. aus einer einheitlichen Kristallart aufgebaut sei.

Abb. 1 zeigt einen derartigen Mischkristall, bei dem das Eisen z. B. 18% Cr und 7% Ni aufgelöst hat. Dagegen gibt Abb. 2 den heterogenen Kristallaufbau wieder, wie er einem Eisen mit 0,35% C entspricht. Das Eisen ist in diesem Falle nicht in der Lage, diese geringen C-Mengen in Lösung aufzunehmen, sie sind in

Form des Eutektoids Perlit ausgeschieden. Die erste Stahlart ist hochbeständig, während der zweite Stahl sofort aufgelöst wird bzw. stark rostet. Homogen soll der Kristallaufbau zunächst deshalb sein, weil das Auf-

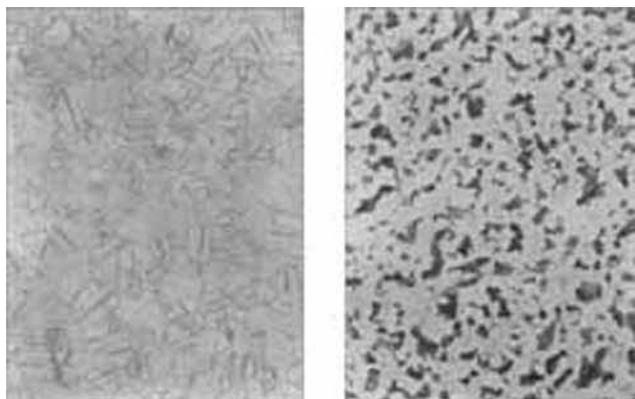


Abb. 1. Homogener Mischkristall, 18% Cr u. 7% Ni gelöst.

Abb. 2. Heterogener Kristallaufbau, 0,35% C als Perlit ausgeschieden.

Homogenes und heterogenes Gefüge.

treten eines heterogenen Gemenges zweier verschiedener Kristallarten mit verschiedenen Potentialen in Verbindung mit einem flüssigen Agens zur Bildung von Lokalströmen und damit zu einer starken Korrosion Anlaß geben würde. Ein Mischkristall, d. h. ein einheitlicher Kristall, in dem das Legierungselement vollständig gelöst ist, soll weiterhin deshalb notwendig werden, da Mischkristalle im allgemeinen chemisch stabiler sind als das freie Gemisch, aus dem sich der Mischkristall gebildet hat.

Nun gibt es wiederum verschiedene Möglichkeiten der Mischkristallbildung:

Erstens kann sich ein Metall in einem zweiten Metall völlig, oder bis zu einer gewissen Grenze lösen. Dies tritt meistens bei Metallen auf, die ähnliche Natur haben. In Anlehnung an eine Ausdrucksweise Gürtlers soll diese Art der Mischkristallbildung wegen der sich hierbei äußernden Verwandtschaft der beiden Komponenten als homöopolare, d. h. ähnlichartige Mischkristalle bezeichnet werden. Hierbei befinden sich die verschiedenen Atomarten in einer gewissen Bindung, die dem Bestreben, sich mit anderen Elementen zu vereinigen, entgegenwirken muß, d. h. ein derartiger Mischkristall muß beständiger sein als ein gleich zusammengesetztes Gemenge seiner Bestandteile.

Zweitens kann aber noch eine andere Art der Mischkristallbildung vorkommen, indem sich eine chemische Verbindung, ein sog. Metallid, zwischen den beiden Legierungskomponenten bildet, welches seinerseits wiederum in einem gewissen Grade in einem der fraglichen Elemente löslich sein kann. Zur Bildung solcher neuer Kristallarten neigen besonders Metallpaare, die in ihrer chemischen Natur weit auseinander stehen. Ein derartiger Mischkristall, in dem ein Metallid gelöst ist, möge, wiederum in Anlehnung an die Ausdrucksweise Gürtlers, als heteropolarer

\*) Nach einem Vortrag vor der Vereinigung zur Beförderung des naturwissenschaftlichen Unterrichts, 6. März 1931, Berlin, im Rahmen einer Vortragsreihe „Über die technische Bedeutung des Elements Silicium“.

Mischkristall bezeichnet werden. Diese heteropolaren Verwandtschaftskräfte sind weit stärker als die homöopolaren, die einzelnen Bestandteile des Kristalls sind noch fester aneinander gebunden, und damit ist seine chemische Widerstandskraft ganz wesentlich erhöht. Einen derartigen heteropolaren Mischkristall haben wir nun offensichtlich in unserem Falle der Eisen-Silicium-Legierungen vor uns, und zwar handelt es sich hier um eine Lösung, und zwar die höchstmögliche von Fe-Si in Eisen. Nun wird auch verständlich, warum die Silicium-Legierungen bei Gehalten über 6% Si ihre Schmiedbarkeit verlieren und spröde werden, obwohl das Gefüge homogen aufgebaut bleibt. Nach einem im Jahre 1909 von Gürtler aufgestellten Gesetz sind nämlich sämtliche intermediären Kristallarten, d. h. Metallide äußerst spröde. Je mehr sie sich im Mischkristall lösen, desto mehr machen sie auch den Mischkristall spröde. Dagegen behalten homöopolare Mischkristalle ihre Schmiedbarkeit bis zu den höchsten Mischungsmöglichkeiten bei. Deshalb lassen sich Eisensorten mit hohen Gehalten an Wolfram oder Molybdän, die als Metalle sich homöopolar mit dem Eisen mischen, immer noch einwandfrei verschmieden, andererseits sind sie dafür aber auch nicht sonderlich säurebeständig. Beim Silicium-Guß ist demnach die hohe Säurebeständigkeit und die erhöhte Sprödigkeit demselben Umstand zuzuschreiben, nämlich der Bildung des heteropolaren Mischkristalls FeSi-Eisen.

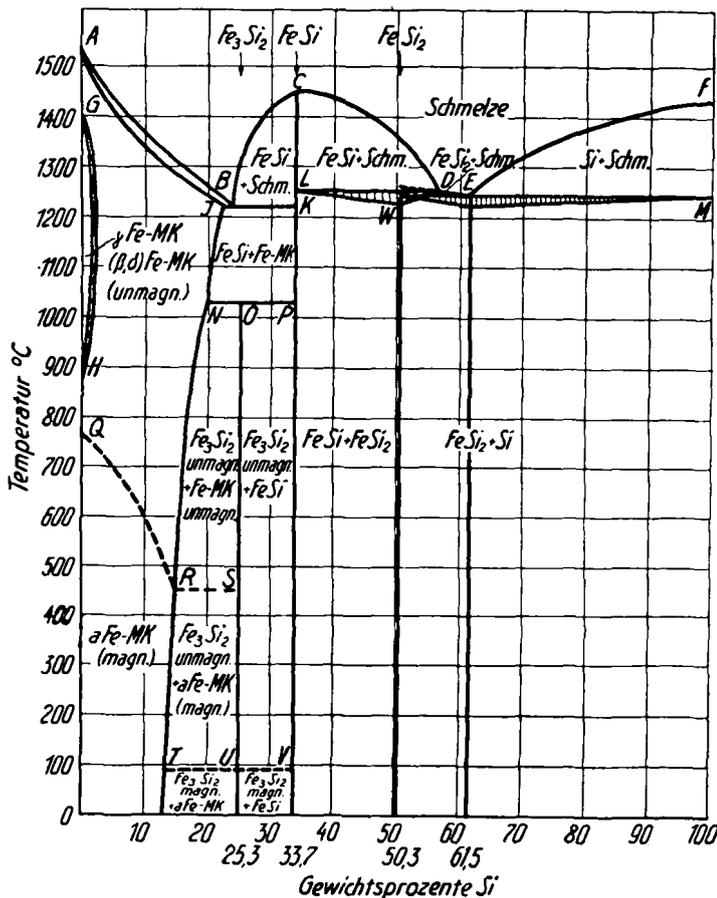


Abb. 3. Schaubild Fe—Si nach Körber (Ztschr. Elektrochem. 32, 371 [1926]).

Abb. 3 zeigt das Diagramm Eisen-Silicium nach Körber. Man nimmt drei chemische Verbindungen, d. h. Metallide, an,  $Fe_3Si_2$ , FeSi und  $FeSi_2$ . Verschiedene Forscher, so z. B. Gürtler, nahmen an Stelle von  $Fe_3Si_2$  die Verbindung  $Fe_2Si$  an. Einwandfrei nachge-

wiesen ist bisher nur die Verbindung FeSi mit 33,7% Si. Unsere säurebeständigen Eisen-Silicium-Legierungen mit 15 bis 18% Si befinden sich jedenfalls an der Grenze des Mischkristallgebietes.

Eine vereinfachte Vorstellung der bei den Eisen-Silicium-Legierungen vorliegenden Verhältnisse kann man sich machen, wenn man das Diagramm Fe—Si auf ähnliche einfache Grundlinien schematisiert wie das bekannte Diagramm Fe—C, wie es in Abb. 4 geschehen ist. Die

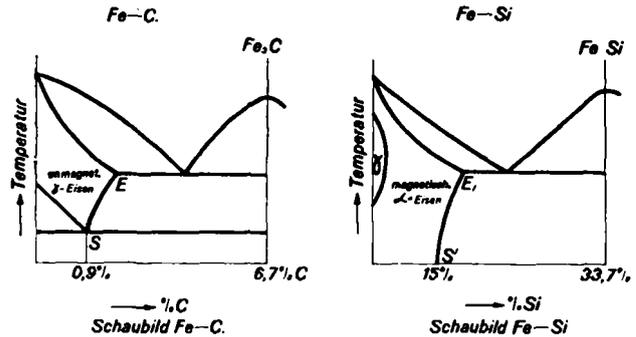


Abb. 4. Schematische Darstellung des Schaubildes Fe—Si in Analogie zum Schaubild Fe—C.

Verwandtschaft von Kohlenstoff und Silicium ist bekanntlich eine recht nahe und sie scheint auch in ihrem Verhalten zum Eisen in etwa zum Ausdruck zu kommen. Die Verbindung Fe—Si würde etwa dem  $Fe_3C$  im Eisen-Kohlenstoff-Diagramm entsprechen. Beim Eisen-Kohlenstoff-Diagramm scheidet sich längs der Linie ES dieses Carbide ab. Ebenso wird sich in dem Diagramm Eisen-Silicium längs  $E'S'$  ein Silicid, FeSi oder dergl. ausscheiden. Der Hauptunterschied besteht darin, daß die Gegenwart von Silicium das Auftreten des unmagnetischen  $\gamma$ -Eisens bei Gehalten über etwa 2% Si verhindert, was in dem abgeschnürten  $\gamma$ -Gebiet zum Ausdruck kommt. Dadurch kommt auch die sekundäre Umwandlung in Fortfall. Außerdem sind die Konzentrationsverhältnisse natürlich verschieden. Es sei aber nochmals betont, daß eine derartige Darstellung natürlich nur ein Hilfsmittel für den praktischen Metallurgen bleiben kann, das sich aber zur Klärung mancher in der Praxis auftauchenden Schwierigkeit oft recht gut bewährt hat, wenn es auch nicht irgendwie Anspruch auf wissenschaftliche Exaktheit macht.

Abb. 5 bringt einige Mikrophotographien von säurebeständigem Siliciumguß. Die Ätzung der Legierungen bereitet zunächst erhebliche Schwierigkeiten wegen der hohen Säurebeständigkeit des Materials. Schließlich gelang es mit Hilfe eines besonders für diese Zwecke entwickelten elektrolytischen Ätzverfahrens brauchbare Ätzungen zu erzielen. Abb. 5a zeigt das normale Gefüge des langsam abgekühlten Silicium-Eisens mit 16% Si und etwa 0,6% C. Die großen Kristallflächen stellen den homogenen heteropolaren Mischkristall dar. Die schwarzen Blätter sind die 0,6% C, die wegen des hohen Silicium-Gehaltes und der langsamen Abkühlung als Graphit vorliegen. In den Korngrenzen läßt sich nun teilweise noch ein dritter heller Bestandteil feststellen. Dies ist das reine Metallid FeSi, das nicht mehr von dem Mischkristall aufgenommen werden konnte und entsprechend der Linie  $E'S'$  des vorher wiedergegebenen Schemas ausgeschieden werden mußte. Verringert man den Si-Gehalt, so verschwinden diese Ausscheidungen, erhöht man ihn, so vermehren sie sich. Abb. 5b zeigt das Gefüge derselben Legierung bei rascher Abkühlung, wie sie z. B. an der Wand einer Kokille erfolgt. In diesem Falle haben wir infolge der schnellen Abkühlung den Kohlenstoff und das

Metallid FeSi als ternäres Eutektikum in einer äußerst feinen Verteilung oder Pseudolösung vorliegen, während die hellen tannenbaumartigen Kristalle primär aus-



Abb. 5a. Thermisilid, 16% Si, langsam abgekühlt.

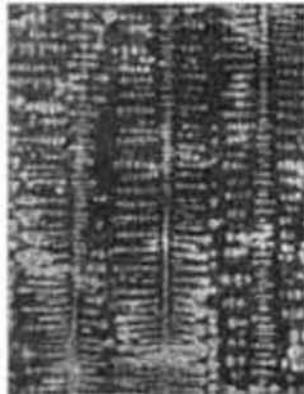


Abb. 5b. Thermisilid, 16% Si, schnell abgekühlt (Kokille).

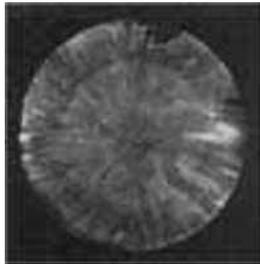


Abb. 5c. Kokillenwirkung bei einem Rundstab.

Mikrophotographien von Thermisilid (16% Si).

geschiedene Mischkristalle sind. Abb. 5c zeigt, wie weit diese durch die Kokille hervorgerufene Abschreckwirkung geht.

Bei der Herstellung des Silicium-Gusses benutzt man vorteilhaft ein Verfahren, bei dem die durch die stark exotherme Reaktion  $Fe + Si = FeSi$  frei werdende Wärme für den Schmelzprozeß selbst ausgenutzt wird. Ähnlich wie bei den aluminothermischen Reduktionsverfahren, wird eine thermische Reaktion ausgenutzt, weshalb man von einer Art „Silicothermie“ sprechen kann, worauf besonders R. Walter hingewiesen hat. Erhitzt man nämlich Eisen und Silicium nebeneinander, so tritt bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes der beiden Komponenten plötzlich eine spontane Wärme-reaktion ein, die in kurzer Zeit das Gemisch zum Schmelzen bringt ohne Zufuhr weiterer Wärme von außen. Es genügt, das Gemisch von Silicium und Eisen auf Temperaturen von etwa  $1200^{\circ}$  zu erhitzen. Dann setzt plötzlich eine heftige Reaktion ein, die das Gemisch in wenigen Minuten zum Schmelzen bringt. Hierbei werden in der Gesamtschmelze Temperaturen von über  $1500^{\circ}$  erreicht, ja, es ist möglich, an einzelnen lokalen Gebieten Temperaturen von  $1800^{\circ}$  zu messen. Diese Schmelzweise hat den Vorzug, daß die Schmelzung sozusagen kostenlos von den dem Einsatzmaterial innewohnenden thermischen Kräften besorgt wird. Man braucht deshalb keine hochwertigen Schmelzöfen anzuwenden, die hohe Temperaturen erzeugen können, sondern man kann einfache Öfen benutzen, die nur verhältnismäßig geringe Temperaturen erreichen, da das Fertigschmelzen von dem Metall gewissermaßen selbst ausgeführt wird. Ein anderer wichtiger Vorteil besteht darin, daß die Reaktion spontan eintritt, d. h. daß das

gesamte Material in einer äußerst kurzen Zeit verflüssigt wird. Dies bedeutet, daß das flüssige Metall nur sehr kurze Zeit mit den Ofengasen in Berührung kommt und daher kaum Gelegenheit hat, nennenswerte Gas-mengen aufzunehmen. An sich neigen die hochsilicierten Eisensorten nämlich zu einer mit steigendem Silicium-Gehalt immer stärker werdenden Gasaufnahme. Diese Gasaufnahme kann das fertige Produkt verschlechtern, indem es den Guß porig und erhöht spröde macht. Eine kurze Schmelzdauer ist deshalb für die Qualität des Erzeugnisses von besonderer Bedeutung. Seither ist es möglich, auch schon verhältnismäßig schwierige Gußstücke herzustellen.



Abb. 6. Verschiedene Teile aus Thermisilid.

Abb. 6 zeigt einige rohe Gußstücke, wie Teile zu komplizierten Säurepumpen, Rohrleitungsstücke, Krümmer, Ventileile, Windkessel, Zackenteller und andere Fassonstücke. Es ist heute schon möglich, recht verwickelte Teile aus diesem schwierigen Material zu gießen. Aber auch schwere und große Stücke werden hergestellt, wie z. B. schwere Kolonnenteile u. dgl.

Zum Schluß seien einige Angaben über physikalische und chemische Eigenschaften des Siliciumgusses mitgeteilt. Über die physikalischen Eigenschaften gibt Tabelle 1 einen gewissen Überblick. Das Material ist

Tabelle 1.

	Thermisilid	Gußeisen
Schmelzpunkt . . . . .	etwa $1250^{\circ}$	etwa $1150^{\circ}$
Spezifisches Gewicht . . . . .	6,9	7,25
Brinellhärte (5/750) . . . . .	290—350	150—250
Durchbiegung in mm bei 600 mm Auflage und 30 mm Stabdurchmesser . . . . .	2,0—3,0	10—12
Biegefestigkeit in $kg/mm^2$ bei 600 mm Auflage und 30 mm Stabdurchmesser . . . . .	10—20	40—50
Wärmeleitfähigkeit bezogen auf Gußeisen . . . . .	0,5	1,0
Elektrische Leitfähigkeit in $\Omega^{-1} \cdot mm^{-2} \cdot m$ . . . . .	1,05	1,3—2,0

an sich spröder als Gußeisen. Diese Sprödigkeit ist aber, wie bereits vorher ausgeführt, durch seine Natur bedingt. Man kann ihr aber wirkungsvoll entgegen treten durch geeignete konstruktive Durchbildung der einzelnen Gußstücke. Auf diesem Gebiete sind schöne Erfolge erzielt worden, so daß heute die kompliziertesten Pumpen ohne Anstände oder Bruchgefahr laufen.

Die erhöhte Sprödigkeit gegenüber Gußeisen kommt in der erhöhten Brinellhärte (etwa 300 gegenüber etwa 200) der niedrigeren Biegefestigkeit (10—20 gegenüber 40—50) und der niedrigeren Durchbiegung (2—3 gegen 10—12) zum Ausdruck. Die Wärmeleitfähigkeit ist etwa halb so groß wie die des Gußeisens.

Tabelle 2.

Chemische Angriffsmittel	Versuchstemperatur °C	Prüfungsergebnis für	
		Thermisilid	Thermisilid E
Salzsäure, verd. 1:85, 1/2%ig, spez. Gew. 1,002	20°	vollk. beständig	vollk. beständig
Salzsäure, verd. 1:85, 1/2%ig, spez. Gew. 1,002	kochend	wenig beständig	wenig beständig
Salzsäure, verd. 1:10, 3,6%ig, spez. Gew. 1,017	20°	vollk. beständig	vollk. beständig
Salzsäure, verd. 1:10, 3,6%ig, spez. Gew. 1,017	kochend	unbeständig	unbeständig
Salzsäure, verd. 1:1, 18,6%ig, spez. Gew. 1,09	20°	genüg. beständig	genüg. beständig
Salzsäure, verd. 1:1, 18,6%ig, spez. Gew. 1,09	kochend	unbeständig	unbeständig
Salzsäure, konz. 1:0, 37,2%ig, spez. Gew. 1,19	20°	genüg. beständig	genüg. beständig
Salzsäure, konz. 1:0, 37,2%ig, spez. Gew. 1,19	kochend	unbeständig	unbeständig
Salpetersäure, verd. 1:10, spez. Gew. 1,04	20°	vollk. beständig	vollk. beständig
Salpetersäure, verd. 1:10, spez. Gew. 1,04	kochend	genüg. beständig	vollk. beständig
Salpetersäure, verd. 1:1, spez. Gew. 1,23	20°	vollk. beständig	vollk. beständig
Salpetersäure, verd. 1:1, spez. Gew. 1,23	kochend	genüg. beständig	genüg. beständig
Salpetersäure, konz. 1:0, spez. Gew. 1,40	20°	vollk. beständig	vollk. beständig
Salpetersäure, konz. 1:0, spez. Gew. 1,40	kochend	vollk. beständig	vollk. beständig
Salpetersäure, konz. rauchend, spez. Gew. 1,52	20°	vollk. beständig	vollk. beständig
Salpetersäure, konz. rauchend, spez. Gew. 1,52	kochend	vollk. beständig	vollk. beständig
Königswasser	20°	zieml. beständig	genüg. beständig
Schwefelsäure, verd. 1:10, spez. Gew. 1,10	20°	genüg. beständig	vollk. beständig
Schwefelsäure, verd. 1:10, spez. Gew. 1,10	kochend	zieml. beständig	genüg. beständig
Schwefelsäure, verd. 1:1, spez. Gew. 1,52	20°	vollk. beständig	vollk. beständig
Schwefelsäure, verd. 1:1, spez. Gew. 1,52	kochend	genüg. beständig	vollk. beständig
Schwefelsäure, konz. 1:0, spez. Gew. 1,84	20°	vollk. beständig	vollk. beständig
Schwefelsäure, konz. 1:0, spez. Gew. 1,84	100°	vollk. beständig	vollk. beständig
Schwefelsäure, konz. 1:0, spez. Gew. 1,84	kochend	vollk. beständig	vollk. beständig
Schwefelsäure, rauchend (11% freies SO <sub>2</sub> ), spez. Gew. 1,91	20°	vollk. beständig	vollk. beständig
Schwefelsäure, rauchend (11% freies SO <sub>2</sub> ), spez. Gew. 1,91	60°	genüg. beständig	unbeständig
Schwefelsäure, rauchend (11% freies SO <sub>2</sub> ), spez. Gew. 1,91	100°	unbeständig	unbeständig
Schwellige Säure, gesättigte wässrige Lösung	20°	unbeständig	unbeständig
Phosphorsäure, spez. Gew. 1,05, 10% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	20°	vollk. beständig	vollk. beständig
Phosphorsäure, spez. Gew. 1,05, 10% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	kochend	vollk. beständig	vollk. beständig
Phosphorsäure, spez. Gew. 1,64, 80% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	20°	vollk. beständig	vollk. beständig
Phosphorsäure, spez. Gew. 1,64, 80% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	kochend	genüg. beständig	genüg. beständig
Borsäure, kalt gesättigte Lösung	kochend	zieml. beständig	genüg. beständig
Chromsäure, spez. Gew. 1,51, 50% CrO <sub>3</sub>	20°	vollk. beständig	vollk. beständig
Chromsäure, spez. Gew. 1,51, 50% CrO <sub>3</sub>	kochend	zieml. beständig	vollk. beständig
Flußsäure	20°	unbeständig	unbeständig

Hinsichtlich des chemischen Verhaltens gibt Tabelle 2 einen kleinen Ausschnitt. Es ist hier zusammengestellt das Verhalten von Siliciumguß mit etwa 16 und etwa 18% Si gegenüber einigen anorganischen Säuren. Unter „vollkommen beständig“ versteht man in diesem Fall eine Gewichtsabnahme, ausgedrückt in g/h m<sup>2</sup> von 0 bis 0,1; unter „genügend beständig“ eine solche von 0,1 bis 1; unter „ziemlich beständig“ 1 bis 3, „wenig beständig“ 3 bis 10, „unbeständig“ über 10. Aus dieser Zusammenstellung ist ersichtlich, daß die Eisen-siliciumlegierungen eine ausgesprochene Beständigkeit gegenüber den meisten anorganischen Säuren besitzen. Daneben sind sie aber auch gegenüber den meisten organischen Säuren, wie Essigsäure, Milchsäure, Gerbsäure, Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure usw. „vollkommen beständig“. Auch gegen eine Reihe alkalisch wirkender Stoffe zeigen die Silicium-Eisenlegierungen eine beachtliche Widerstandsfähigkeit. Zusammenfassend kann man jedenfalls feststellen, daß der Silicium-Guß eine Säurebeständigkeit aufweist, wie sie derartig universal bei keinem anderen metallischen Werkstoff, es seien denn Edelmetalle, erreicht werden kann. Dem Chemiker wird hierdurch die Möglichkeit gegeben, säurebeständige Apparaturen zu entwerfen unter Ausnutzung der hohen physikalischen Werte eines metallischen Werkstoffes, der neben ungewöhnlicher Säurebeständigkeit erschwingliche Preise aufweist.

## Literatur.

1. Guertler u. Tammann, Konstitution der Eisen-Silicium-Legierungen, Ztsch. anorgan. allg. Chem. 47, 163 [1905]. — 2. W. Gontermann, Über einige Eisen-Silicium-Kohlenstoff-Legierungen, ebenda 59, 373 [1908]. — 3. Eißner, Über die Verwendbarkeit von Si-Legierungen zur Herstellung von säurefesten Stoffen, Österr. Chemiker-Ztg. 1910. — 4. E. Golz,

Über säurebest. Eisen-Silicium-Legierungen und ihre Verwendung für chem. Apparate, Chem. Apparatur 4, 145/169 [1917]. — 5. O. L. Kowalke, Säurebeständige Eigenschaften einiger Eisen-Silicium-Legierungen, Trans. Amer. electrochem. Soc. 31, 205 [1917]. — 6. Matignon, Die säurefesten Silicium-Eisen-Legierungen, Compt. rend. Acad. Sciences 1918, 815. — 7. Tunny, Säurebeständiger Guß, Ir. Coal Tr. Rev. 1918, 249; Stahl u. Eisen 1918, 1215. — 8. M. A. Sanfourche, Beitrag zur Kenntnis der Eisen-Silicium-Legierungen, Rev. Métallurgie 1919, 217. — 9. Geißel, Guß für die chemische Industrie, Gießerei-Ztg. 16, 257/292 [1919]. — 10. R. Walter, Über Silicothermie und ihre praktische Anwendung, Ztschr. Metallkunde 13, 225 [1921]. — 11. I. Longden, Zur Frage des säurebeständigen Gusses, Foundry Trade Journ. 26, 466 [1922]. — 12. Wäser, Mineralsäurefeste Metalle, Apparatebau 34, 129 [1922]; 35, 27 [1923]. — 13. W. Mason, Säurebeständiger Silicium-Eisen-Guß, Metal Ind. 1922, 323. — 14. G. Phragmén, Eisen-Silicium-Legierungen, Jernkontorets Annaler 74, 121/31 [1923]. — 15. Baclesse, Gießen von säurefestem Eisen, Gießerei-Ztg. 20, 103 [1923]. — 16. Drysdale, Metalle, die der Korrosion widerstehen, Foundry 51, 592 [1923]. — 17. Schenck, Säurebeständiges Gußeisen, Chem. metallurg. Engin. 28, 678 [1923]. — 18. Apperle, Korrosionsbeständige Eisen und Stähle, ebenda 28, 681 [1923]. — 19. Diller, Säurebeständige Metalllegierung, Foundry 51, 47 [1923]. — 20. Honda u. Murakami, Gefügebau der Eisen-Kohlenstoff-Silicium-Legierungen, Science Reports, Sendai, Japan 12, 257 [1924]; Stahl u. Eisen 44, 1025 [1924]. — 21. P. Oberhoffer, Zur Kenntnis der Eisen-Silicium-Legierungen, Stahl u. Eisen 44, 979 [1924]. — 22. Anon, Rostfreies Gußeisen, Foundry Tr. Journ. 30, 97 [1924]. — 23. Anon, Säurebeständige Eisen-Silicium-Legierungen und Zugspannungen, Chem. Apparatur 1926 (104), 79. — 24. Anon, Die Verwendung hochsilicierter Gußeisens in der chem. Industrie, Metallurgist 1926, 44. — 25. Ruder, Siliciumstahl, Year Book Am. Jr. St. Inst. 1925, 251; Stahl u. Eisen 46, 195 [1926]. — 26. Münz, Praktische Erfahrungen beim Gießen und Gattieren von säurebeständigen Rohrformstücken, Die Röhrenindustrie 20, 91 [1927]. — 27. Haase,

Säure- und alkalifestes Eisen, Stahl u. Eisen 47, 2112 [1927]. — 28. Persoz, Die wichtigsten Sonderstähle und ihre Verwendung, *Aciers speciaux* 2, 302/54 [1927]. — 29. Corson, Neues über Eisen-Silicium-Legierungen, *Iron Age* 120, 797 [1927]. — 30. Wäser, Die Verwendung von Al, VA-Metall und Eisen-Silicium-Legierungen in der Salpetersäuretechnik, *Chem. Fabrik* 1, 529/44 [1928]. — 31. Meierling u. Deneke, Über die Festigkeitseigenschaften von Eisen-Silicium-Legierungen, *Gießerei* 15, 381 [1928]. — 32. Hobrock, Eigenschaften von Gußeisen mit hohem Siliciumgehalt, *Foundry* 56, 55 [1928]. — 33. Deneke, Zur chem. Zerstörung des Gußeisens, *Gießerei* 15, 307 [1928]. — 34. Espenhahn, Über säurefesten Guß, ebenda 15, 917 [1928]. — 35. Corson, Die Konstitution der Eisen-Silicium-Legierungen, *Iron Steel Div.* 1928/29; *Stahl u. Eisen* 48, 1179 [1928]. — 36. Bres, Hochkorrosionsbeständige Legierungen, *Aciers spéciaux* 1929, 368. — 37. Mangin,

Säurebeständige Eisen-Silicium-Legierungen, ebenda 3, 374/426 [1929]. — 38. Anon, Verwendung von Stahl mit hohem Siliciumgehalt, *Chem. metallurg. Engin.* 36, 541 [1929]. — 39. B. D. Saklatwala, Metallurgie und Forderungen der chem. Industrie, *Iron Trade Rev.* 85, 524/561 [1929]. — 40. J. L. Houghton u. M. L. Becker, Das System Eisen-Silicium, *J. Iron Steel Inst.* 121, 315 [1930]; *Stahl u. Eisen* 50, 1312 [1930]. — 41. Anon, Siliciumlegierungen und Stahlschmelzen, *Iron Age* 1930, 1385. — 42. J. Pomey mit P. Voulet, Beitrag zur Frage der Beständigkeit der Stähle gegen chem. Angriffe in der chemischen Industrie, *Chim. et Ind.* 23, 212 [1930]. — 43. B. Stoughton u. S. Greiner, Bemerkungen zum Schaubild Eisen-Silicium, *Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng. Iron Steel Div.* 1930, 155. — 44. Tomio O Sato, Eine metallographische Untersuchung von Legierungen des Systems Eisen-Silicium-Kohlenstoff, *Techn. Rep. Tohoku Univ.* 9, 53 [1931]. [A. 52.]

## Analytisch-technische Untersuchungen

### Über die Verwendbarkeit der Bromwasserpipette in der exakten chemischen Analyse.

VON DR. GEORG R. SCHULTZE.

University of Minnesota, School of Chemistry, Division of physical Chemistry, Minneapolis.

(Eingeg. 20. April 1932.)

1. Im Rahmen einer Untersuchung über die Kondensation niederer Kohlenwasserstoffe durch elektrische Entladungen<sup>1)</sup> war es aufgefallen, daß Bromwasser die Analysenergebnisse mitunter beträchtlich verfälschte. Dies gab Veranlassung, den Fehlerquellen nachzugehen und nach Abhilfe zu suchen. Dementsprechend hat die vorliegende Arbeit einen doppelten Zweck: sie gibt Aufschluß über die Einschränkungen, denen die Bromwasserpipette ihrer Natur nach unterliegt, und sie zeigt, daß sich wegen der leichten Oxydierbarkeit der Olefine eine exakte Analysenmethode auf die Verwendung von Permanganat begründen läßt, die praktisch frei von den Beschränkungen der Bromwasserpipette ist.

Mittlerweile ist in einer kurzen Notiz auch von anderer Seite ein Teil unserer Erfahrungen bestätigt worden<sup>2)</sup>.

2. Die Paraffine bis Butan<sup>3)</sup>, die Olefine bis Butylen, sowie Acetylen wurden durch vielmalige Destillation bei tiefen Temperaturen unter Luftausschluß rein hergestellt<sup>4)</sup>. Luft, Bombensauerstoff und Bombenstickstoff kamen nach dem Durchleiten durch eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle unmittelbar zur Verwendung. Sämtliche Gase wurden in 3-l-Kugeln aufbewahrt.

Alle Analysen sind in acht gleichartigen Hempelschen 2-Kugel-Pipetten (Pyrexglas, Inhalt jeder Kugel

200 cm<sup>3</sup>) ausgeführt. Das Bromwasser war 1%ig, die neutrale Lösung von Kaliumpermanganat 3%ig. Für jeden einzelnen Versuch wurde neue Stammlösung verwendet. Die Gasproben wurden in einer Ramsay-Pipette (Genauigkeit  $\pm 0,2$  cm<sup>3</sup>) über Quecksilber abgemessen. Für die Zeit des Versuches blieben sie in einem Wasserthermostaten (Genauigkeit  $\pm 0,1^\circ$ ). Nach dem Versuche wurden die Gase in denselben Zeitabständen und in der gleichen Reihenfolge über Quecksilber getrocknet<sup>5)</sup>, erneut gemessen und gegebenenfalls wieder in die Pipetten gefüllt. Jede Messung wurde an zwei Punkten der Ramsay-Pipette ausgeführt, um Irrtümer auszuschließen. Tote Räume waren sorgfältigst mit Quecksilber aufgefüllt.

3. Gesättigte Kohlenwasserstoffe. Die Versuchsreihen 1 bis 3 in Tabelle 1 zeigen im wesentlichen Übereinstimmung für die Bromwasserpipette und die Permanganatpipette. Butan reagiert indessen selbst unter 25° schon merklich mit Brom<sup>6)</sup>.

Die Tabelle zeigt:

a) Die Meßgenauigkeit ist unter den obwaltenden Bedingungen etwa 1%. Der Fehler liegt hauptsächlich in der Löslichkeit der Gase.

b) Methan und in beschränkterem Maße Äthan werden bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen.

c) Während in der Bromwasserpipette deutlich eine thermische Bromierung (Temperaturkoeffizient für Propan rund 3, für Butan 2,7) von Propan und Butan stattfindet, liefert die Permanganatpipette selbst für erhöhte Temperaturen noch recht gute Werte.

Die Bromwasserpipette wird selbst bei Ausschluß von Tageslicht fehlerhaft an warmen Sommertagen, sofern Gasgemische analysiert werden, die höhere Homologe des Methans enthalten.

<sup>5)</sup> Dazu diente festes KOH, das an die Wände einer besonderen Trockenpipette geschmolzen war.

<sup>6)</sup> Man könnte gegen Tabelle 1 einwenden, daß Gasgemische niemals so lange der Einwirkung der Flüssigkeit ausgesetzt sind. Dagegen ist zu sagen, daß gerade auf die ersten Minuten der Hauptanteil des „Verlustes“ entfällt. Die langen Zeiten bringen unsere Schlußfolgerungen nur klarer heraus. Bleiben Analysen gemische etwa über Nacht in der Pipette, so entstehen nicht zu vernachlässigende Fehler.

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. S. C. Lind u. G. R. Schultze, *Journ. Amer. chem. Soc.* 53, 3355 [1931]; *Trans. Amer. electrochem. Soc.* 59, 167 [1931].

<sup>2)</sup> J. L. Oberseider u. J. H. Boyd, Jr., *Ind. Engin. Chem. Anal. Ed.* 3, 123 [1931]. Vgl. Egloff, Schaad & Lowry, *Chem. Rev.* 8, 1 [1931].

<sup>3)</sup> Butan enthielt etwa 25% Isobutan. Sonst war es rein.

<sup>4)</sup> Als Beweis für die Reinheit dienten: a) Katalytische Hydrierung. Diese wurde an hochaktivem, palladisiertem Silicagel nach Morris und Reyerson (*Journ. physical Chem.* 31, 1220 [1927]) durchgeführt. Es gelang, die Methode zu einem schnellen, sehr genauen analytischen Verfahren auszubilden. Versuche, die Hydrierung mit demselben Grad von Genauigkeit an dem häufig benutzten Kupferkatalysator, etwa nach Lind, Bardwell und Perry (*Journ. Amer. chem. Soc.* 48, 1557 [1926]), auszuführen, waren minder erfolgreich. — b) Totalverbrennung. Vgl. G. R. Schultze, *Ztschr. analyt. Chem.* 84, 14 [1931]. — c) Dampfdruckmessung. Unsere Werte stimmten am besten mit den Messungen Stocks (Landolt-Börnstein-Tab.) und Burrells und Robertsons Bureau of Mines Techn. Paper 142 [1916]) überein.