

## Neuere analytische Verfahren im Eisenhüttenlaboratorium.

(Fortschritte seit 1932.)

Von G. THANHEISER.

Kaiser Wilhelm-Institut für Eisenforschung, Düsseldorf.

(Eingeg. 26. März 1936.)

Im Jahre 1933 wurde von W. Böttger eine Übersicht über die vom Chemikerausschuß des Vereins deutscher Eisenhüttenleute in den Jahren 1929—1932 ausgeführten Arbeiten gegeben<sup>1)</sup>. Der Chemikerausschuß des Vereins deutscher Eisenhüttenleute hat sich im Laufe der Jahre ein sehr großes Verdienst um die Entwicklung der analytischen Verfahren im Eisenhüttenlaboratorium erworben. Sein ganzer Aufbau, die Durchführung der Untersuchungen, die zum größten Teil als Gemeinschaftsarbeiten erfolgen und an denen oft recht viele Eisenhüttenlaboratorien beteiligt sind, geben Gewähr dafür, daß die von ihm angegebenen Verfahren an den verschiedenen Stellen auch stets übereinstimmende Werte liefern. Der Einfluß der persönlichen Arbeitsweise wird bei den Gemeinschaftsarbeiten erkannt und durch die Aufstellung der Arbeitsvorschriften auf ein Mindestmaß herabgedrückt. Es ist daher nur natürlich, wenn in einer Übersicht über die Entwicklung der analytischen Verfahren in der Eisenindustrie die Arbeiten des Chemikerausschusses des Vereins deutscher Eisenhüttenleute besonders berücksichtigt werden. Auf eine vollständige Behandlung des Schrifttums mußte von vornherein verzichtet werden, da dazu die Berichtszeit, vom Jahre 1932 angefangen, zu lang ist und die Besprechung der in dieser Zeit erschienenen Arbeiten allzuviel Raum einnehmen würde. Außer den Arbeiten des Chemikerausschusses sollen daher in diesem Bericht nur noch die Arbeiten behandelt werden, die sich mit der Untersuchung von Stahl und Eisen befassen.

Das Eisenhüttenlaboratorium mit seinem vielseitigen Aufgabenkreis von der Untersuchung der Rohstoffe bis zum Fertigerzeugnis und der laufenden Kontrolle der verschiedenen Betriebe kommt fast mit allen Aufgaben, die an die analytische Chemie gestellt werden, in Berührung. Es ist daher verständlich, daß gerade im Eisenhüttenlaboratorium alle Neuerungen auf analytischem Gebiete aufmerksam verfolgt und gegebenenfalls sofort angewendet werden. Die Anwendung der physikalischen und physikalisch-chemischen Verfahren sowie die starke Benutzung der organischen Fällungsmittel, die die Entwicklung der analytischen Chemie in den letzten Jahren kennzeichnen, haben auch im Eisenhüttenlaboratorium starke Verbreitung gefunden.

## Potentiometrische Bestimmungsverfahren.

Im Bericht des Chemikerausschusses des Vereins deutscher Eisenhüttenleute<sup>1a)</sup> Nr. 89 behandeln P. Dickens und G. Thanheiser<sup>2)</sup> die potentiometrische Bestimmung von Eisen und Vanadin in Ferrovanadin sowie von Eisen und Chrom in Ferrochrom. Sie gehen dabei von dem Grundsatz aus, daß die gleichzeitige Bestimmung von Vanadin bzw. Chrom und des Eisens für die Beurteilung der Ferrolegierungen von Wichtigkeit ist, da aus der Summe dieser Bestandteile gleich geschlossen werden kann, ob die betreffende Ferrolegierung noch sehr viel Verunreinigungen enthält. Es mußte dabei angestrebt werden,

daß die Bestimmung des Eisens die Ermittlung des betreffenden Legierungselementes kaum erschwert. Für die Untersuchung des Ferrovanadins wurden Reduktionsversuche mit schwefliger Säure, mit Schwefelwasserstoff, Zinnchlorür, Zink und durch den beim Auflösen entwickelten Wasserstoff durchgeführt. Die Titration der durch die Reduktionsmittel reduzierten Lösung wurde mit Kaliumpermanganat und mit Cerisulfat untersucht. Die Oxydation des Eisens mit Kaliumpermanganat erfolgt in der Kälte, nach dem Titrationssprung wird das Vanadin bei 70° titriert. Bei der Verwendung von Cerisulfat als Titerflüssigkeit wurde ebenfalls das Eisen in der Kälte und das Vanadin bei 50—60° titriert. Außerdem wurden noch reduktometrische Verfahren geprüft, bei denen Eisen und Vanadin nach dem Lösen durch entsprechende Oxydationsmittel oxydiert wurden. Die Titration erfolgt dann mit Titanosulfat, Titanochlorid und mit Stannochlorid. Die Titration mit diesen Lösungen muß unter Luftabschluß erfolgen. Außerdem wurde noch die Bestimmung des Vanadins in Ferrovanadin nach dem bereits früher angegebenen Schnellverfahren<sup>3)</sup> ausgearbeitet.

Für die Bestimmung des Eisens und Chroms wurde ein reduktometrisches Verfahren angegeben, bei dem die Schwefelsäurelösung des Ferrochroms bei Gegenwart von Silbersulfat als Katalysator mit Ammonpersulfat oxydiert wird. Das oxydierte Chrom wird in der Kälte mit Titanochlorid potentiometrisch titriert. Nach dem Chromsprung erfolgt dann die Titration des Eisens mit der gleichen Lösung.

Ein Verfahren zur potentiometrischen Bestimmung des Molybdäns im Stahl wird im Bericht Nr. 91 angegeben<sup>4)</sup>. Es wurden zunächst zwei fällungsanalytische Verfahren zur Bestimmung des Molybdäns ausgearbeitet. Die Bestimmung erfolgt dabei durch Titration mit Mercurperchlorat oder Bleiperchlorat unter Verwendung eines Molybdänbleches als Indicatorelektrode. Für die Bestimmung des Molybdäns in Stählen wurde das Eisen durch Eingießen der oxydierten Lösung in Natriumhydroxidlösung abgetrennt und nach dem Auffüllen auf ein bestimmtes Volumen in einem Teil das Molybdän nach den angegebenen Vorschriften mit Bleiperchlorat potentiometrisch bestimmt. Für die Abtrennung des Molybdäns vom Vanadin wurde das von J. Kassler<sup>5)</sup> angegebene Verfahren benutzt. Außer diesem fällungsanalytischen Verfahren wurden auch reduktometrische Verfahren geprüft, bei denen die Trennung des Molybdäns von Eisen wiederum nach Kassler erfolgt. Ein Teil der Lösung wird mit so viel Salzsäure versetzt, daß sie 50 Vol.-% konz. Salzsäure enthält, und dann unter Durchleiten von Kohlensäure mit Stannochloridlösung potentiometrisch titriert.

Die Bestimmung des Schwefels nach dem Verbrennungsverfahren von C. Holthaus<sup>6)</sup> hat so große Vor-

<sup>3)</sup> P. Dickens und G. Thanheiser, Mitt. Kaiser-Wilh.-Inst. Eisenforsch. Düsseldorf **12**, 203/23 [1930].

<sup>4)</sup> P. Dickens und R. Brennecke, Arch. Eisenhüttenwes. **6**, 437/444 [1932/33]; Mitt. Kaiser-Wilh.-Inst. Eisenforsch. Düsseldorf **14**, 249/54 [1932].

<sup>5)</sup> Z. analyt. Chem. **74**, 276/79 [1928]; **76**, 113/20 [1929].

<sup>6)</sup> Stahl u. Eisen **44**, 1514/19 [1924].

<sup>1)</sup> Diese Ztschr. **46**, 48/51 [1933].

<sup>1a)</sup> Im folgenden stets nur „Bericht“ genannt.

<sup>2)</sup> Arch. Eisenhüttenwes. **6**, 379/88 [1932/33]; Mitt. Kaiser-Wilh.-Inst. Eisenforsch. Düsseldorf **14**, 169/80 [1932].

teile in bezug auf Schnelligkeit und besonders bei legierten Stählen auf Genauigkeit, daß die anfänglich auftretenden Schwierigkeiten bei der Bestimmung des Endpunktes mit Hilfe von Indicatoren dazu führten, daß *G. Thanheiser* und *P. Dickens*<sup>7)</sup> eine Arbeitsweise ausarbeiteten, bei der die Endpunktsbestimmung potentiometrisch erfolgt. Durch Zusatz von Eisen zu der verbrennenden Probe ist es möglich, das Verbrennungsverfahren auch zur Bestimmung des Schwefels in Erzen und Schlacken zu verwenden und selbst in Barium- und Alkalisulfaten den ganzen Schwefel quantitativ zu erfassen. Die Titerstellung erfolgt für die Bestimmung des Schwefels in Erzen oder Schlacken mit Hilfe von Bariumsulfat. Die Verbrennungstemperatur beträgt 1300—1320°; die Bestimmung ist in etwa 5 min durchführbar. Das Verfahren, bei dem die entwickelte schweflige Säure mit Lauge potentiometrisch zurücktitriert wird, ist nicht anwendbar bei Gegenwart von Fluor; dann erfolgt die Titration der schwefligen Säure unter Einhaltung bestimmter Bedingungen mit einer Jodlösung.

Sehr wertvoll hat sich die potentiometrische Bestimmungsweise bei der Ermittlung des Molybdäns und Titans in Stahl- und Ferrolegierungen, Schlacken und Erzen in Gegenwart des Eisens und der Begleitmetalle erwiesen<sup>8)</sup>. Für die Bestimmung des Molybdäns im Stahl wird die eingewogene Stahlmenge in 100 cm<sup>3</sup> Salzsäure 1:1 in einem *Erlenmeyer*-Kolben gelöst und mit 15%igem Wasserstoffsuperoxyd oxydiert. Sollte bei hohem Kohlenstoffgehalt die Lösung nicht vollständig sein, so wird mit 5 cm<sup>3</sup> Salpetersäure und 10 cm<sup>3</sup> Phosphorsäure versetzt, abgeraucht und mit 25 cm<sup>3</sup> Salzsäure aufgenommen. Die oxydierte Molybdän-Stahllösung, die außer einer geringen Menge Kieselsäure keinerlei Rückstände mehr enthalten darf, wird auf 30 cm<sup>3</sup> eingengt und dann mit 5—8 g groben, granuliertem Zink reduziert. Nach vollendeter Vorreduktion wird die Lösung mit 100 cm<sup>3</sup> Salzsäure, 1,19 spez. Gew., versetzt, mit wenig Wasser verdünnt und abfiltriert. Das Filter wird mehrfach mit Salzsäure gewaschen, das Filtrat mit Wasser auf 250 cm<sup>3</sup> aufgefüllt und auf 80° erhitzt. Nachdem das Becherglas mit der Lösung in die potentiometrische Titrationsapparatur gebracht wurde, wird die Luft durch Stickstoff vertrieben und nun so lange mit Chromochlorid versetzt, bis kein starker Potentialabfall mehr erfolgt. Die so vorbereitete Lösung wird nun mit Kaliumchromatlösung oxydiert. Der erste Potentialsprung zeigt die Oxydation der überschüssigen Chromochloridlösung an, während der zweite Oxydationsprung die Beendigung der Molybdänoxidation anzeigt. Die Titanbestimmung erfolgt nach der gleichen Arbeitsvorschrift. Sind Titan und Molybdän gleichzeitig gegenwärtig, dann kann nur ihre Summe erhalten werden. Dieses Verfahren ist deshalb besonders wertvoll, weil bei ihm jede chemische Trennung vermieden wird; die Genauigkeit des Verfahrens ist der gewichtsanalytischen Bestimmung vollständig gleichwertig, während die Sicherheit bedeutend größer ist. Außerdem ist es in bedeutend kürzerer Zeit durchführbar, und die lästige Verwendung von Schwefelwasserstoff wird vermieden.

*P. Dickens* und *G. Maaßen*<sup>9)</sup> haben ein Verfahren zur Bestimmung von Kobalt und Mangan mit Ferricyanalkalium in Stählen und Legierungen, das ebenfalls als Chemikerausschußbericht erschienen ist, entwickelt. Die Grundlage des Verfahrens, das zunächst nur zur Bestimmung des Kobalts diente, besteht darin, daß Kobalt und

Mangan in ammoniakalischer Lösung in Gegenwart von Citronensäure zu dreiwertigen Komplexverbindungen oxydiert werden. Eine Trennung der beiden Elemente ist nach diesem Verfahren nicht möglich; es wird stets die Summe ermittelt. Da aber in fast allen Fällen die Manganbestimmung durch schnelle und sichere Methoden in den Stählen durchgeführt werden muß, ist dieser Umstand kein Hindernis für die Anwendung des Verfahrens. Nach dem Lösen des Stahls in möglichst wenig Salzsäure wird mit konz. Salpetersäure oxydiert und sofort mit 40—50 cm<sup>3</sup> Überchlorsäure (15%ig) versetzt. Dann wird die Lösung eingedampft und einige Zeit stark abgeraucht. Nach dem Verdünnen mit Wasser und Kühlen der Lösung wird sie unter Rühren langsam in den Titrierbecher gegossen, der 100 cm<sup>3</sup> Ammoncitratlösung, 80 cm<sup>3</sup> Ammoniak und überschüssiges (!) Ferricyanalkalium enthält. Der Überschuß des Ferricyanalkaliums wird mit eingestellter Kobaltnitratlösung bis zum Sprung zurücktitriert. Dieses Verfahren bietet auch Vorteile bei der Bestimmung des Mangans in kobaltfreien Stählen, denn die Bestimmung läßt sich ohne jede vorherige Trennung von anderen Begleitelementen des Eisens durchführen. Besonders wertvoll ist das Verfahren auch deshalb, da es die Kobaltbestimmung unabhängig vom Nickelgehalt der Probe durchzuführen gestattet, ja, es erlaubt die Bestimmung von kleinen Kobaltgehalten in reinem Nickel.

Die Untersuchungen über die potentiometrische Bestimmung des Nickels im Stahl mit Kaliumcyanid sind schon recht zahlreich. *W. Hildner* und *W. Grundmann*<sup>10)</sup> erhalten durch die Benutzung der Silbersulfidelektrode für diese Bestimmung die Möglichkeit, sie auch bei Gegenwart von dreiwertigem Chrom durchzuführen. Der Bestimmung liegt folgende Arbeitsvorschrift zugrunde. Der abgewogene Stahl wird in 50—75 cm<sup>3</sup> verdünnter Schwefel- oder Salpetersäure aufgelöst; bei Schwefelsäure oxydiert man nachher mit 2—3 cm<sup>3</sup> konz. Salpetersäure und entfernt die Stickoxyde durch Verkochen. Ein Teil des Säureüberschusses wird zur Vermeidung der Bildung größerer Mengen Ammonsalze verdampft. Zu der klaren Lösung werden 50—80 cm<sup>3</sup> konz. Ammoniak hinzugefügt und das Nickel mit  $\frac{n}{10}$  Kaliumcyanidlösung titriert. Die Bestimmung kann in etwa 1 h durchgeführt werden. Kupfer und Kobalt werden mit dem Nickel zusammen bestimmt; in größeren Mengen dürfen sie nicht vorhanden sein, da sich dann die Potentialeinstellung zu stark verzögert.

Zur Bestimmung von Chrom und Wolfram in Stählen nach der fällungsanalytischen Methode von *H. Brintzinger* und *E. Jahn*<sup>11)</sup> wird der Stahl in Salzsäure gelöst, die Lösung zur Verringerung der Salzsäuremengen eingengt und die eingengte kalte Lösung nitsamt dem Rückstand langsam in eine Lösung von Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd gegeben, wobei sich Ammoniumchromat und -wolframat bilden, während Eisen, Mangan und Kieselsäure ausgefällt werden. Der Niederschlag wird abfiltriert, noch einmal ungefällt und in einem aliquoten Teil titriert. Als Indicatorelektrode dient bei der Chrombestimmung ein verchromter Draht, bei der Wolframbestimmung ein Wolframdraht, als Vergleichselektrode eine Kalomelektrode.

Von weiteren Verfahren der Anwendung der potentiometrischen Maßanalyse im Eisenhüttenlaboratorium seien nur noch erwähnt die Schnellmethode zur Bestimmung des Mangans in Wolframstählen<sup>12)</sup>, bei der das Mangan nach dem Persulfatverfahren oxydiert wird und unter Anwendung von Platin-Wolfram- und Platin-Carborund-Elektroden in salpeter- und schwefelsaurer Lösung bestimmt wird, und die potentiometrische Bestimmung des Kupfers

<sup>7)</sup> Arch. Eisenhüttenwes. **7**, 557/62 [1933/34]; Bericht 99, Mitt. Kaiser-Wilh.-Inst. Eisenforsch. Düsseldorf **15**, 255/62 [1933].

<sup>8)</sup> *P. Klinger, E. Stengel* und *W. Koch*, Arch. Eisenhüttenwes. **8**, 433/44 [1934/35]. Bericht 107.

<sup>9)</sup> Mitt. Kaiser-Wilh.-Inst. Eisenforsch. Düsseldorf **17**, 191/202 [1935].

<sup>10)</sup> Arch. Eisenhüttenwes. **7**, 461/64 [1933/34].

<sup>11)</sup> Diese Ztschr. **47**, 456/57 [1934].

<sup>12)</sup> *N. J. Chlopin*, Z. analyt. Chem. **102**, 263/70 [1935].

mit Kaliumrhodanid<sup>13)</sup>. W. Hildner und C. Marwan<sup>14)</sup> entwickeln in Anlehnung an die Analysengänge von P. Dickens und G. Thanheiser<sup>15)</sup> sowie von R. Lang und F. Kurz<sup>16)</sup> ein Verfahren zur Bestimmung von Chrom, Mangan und Vanadin nebeneinander in Sonderstählen: nach dem Lösen in Schwefelsäure wird Mangan, Chrom und Vanadin bei Gegenwart von Silbersulfatlösung mit Ammonpersulfat oxydiert und dann das Mangan mit  $\frac{1}{50}$  Natriumoxalat-lösung potentiometrisch bei 80° titriert; die Bestimmung der Summe von Chrom und Vanadin erfolgt durch Titration mit Ferrosulfatlösung in der Kälte. Das Vanadin wird dann durch Titration bei 70–80° mit Kaliumpermanganat ermittelt. Für die Bestimmung wird ein Röhrenpotentiometer und eine Silberjodidelektrode verwendet. Der Vorteil des Verfahrens besteht in der raschen Ermittlung von drei wichtigen Legierungselementen in einer Lösung, ohne daß irgendwelche Fällungs- oder Trennungsoperationen vorgenommen werden müssen. Eine umfangreiche Untersuchung über die Trennung des Molybdäns in Edelmetallen, insbesondere vom Wolfram und seine potentiometrische Bestimmung<sup>17)</sup> führt zu folgender Arbeitsvorschrift. Der Stahl wird in Schwefelsäure-Phosphorsäure gelöst und mit Salpetersäure oxydiert. Dann leitet man in die auf 300 cm<sup>3</sup> verdünnte Lösung 15 min lang kräftig Schwefelwasserstoff ein und filtriert die ausgefällten Sulfide ab. Molybdän wird gewichtsanalytisch als Bleimolybdat gefällt.

### Spektralanalytische Verfahren.

Die bis jetzt erschienenen Arbeiten zeigen mit aller Deutlichkeit, daß sowohl die qualitative als auch die quantitative Spektralanalyse bereits ein wertvolles Hilfsmittel für die Untersuchung spezieller Fragen geworden ist. Einen gesicherten Platz als unentbehrliches Hilfsmittel bei der Durchführung von quantitativen Reihenanalysen in der Stahlanalyse hat sich das Verfahren jedoch noch nicht erringen können. Für diesen Zweck sind z. T. die Ausführungszeiten noch zu groß und die Genauigkeit der Bestimmungen nur in verhältnismäßig eng begrenzten Fällen genügend. Denn die analytischen Verfahren im Eisenhüttenlaboratorium sind sehr weit entwickelt worden, so daß sie mit verhältnismäßig wenigen Mitteln und kleinen Kosten eine rasche und sichere Bestimmung der meisten Elemente gestatten. Darüber hinaus liegen für die Spektralanalyse die Verhältnisse bei der Untersuchung des Eisens ungünstig. Die Legierungsbestandteile müssen oft mit großer Genauigkeit bei verhältnismäßig hohen Konzentrationen ermittelt werden, eine Anforderung, die heute die Spektralanalyse noch nicht leisten kann. Weiter sind die Elemente, die als Verunreinigungen im Stahl stets in kleineren Konzentrationen vorhanden sind, wie z. B. Phosphor, Schwefel, Stickstoff und Sauerstoff, deren Schnellbestimmung von großem Wert wäre, für die normale Funkenspektralanalyse nicht erfaßbar.

Im Bericht Nr. 92 geben P. Klinger, O. Schließmann und C. Zänker<sup>18)</sup> eine Übersicht über den Stand der funken-spektralanalytischen Bestimmungsverfahren, insbesondere zur Bestimmung des Siliciums im Eisen. Sie haben zunächst versucht, mit dem Sektor-Verfahren eine Photometrierung der Linien durchzuführen, sie sind dabei jedoch zu keinen günstigen Ergebnissen gekommen. Mit Hilfe einer thermoelektrischen Meßvorrichtung konnten sie eine wesentliche Verminderung der Ungenauigkeiten in der Schwärzungsmessung erreichen; aber auch damit war die Genauigkeit der Siliciumbestimmung nicht genügend groß,

und sie erkannten bald, daß die Bedingungen beim Abfunken Unsicherheiten in das Bestimmungsverfahren bringen. Mit steigender Abfunkzeit stellten sie eine Zunahme der Schwärzung bei sonst gleichen Bedingungen fest. Auch war durch die Bildung einer Schlackenschicht beim Abfunken die Gleichmäßigkeit der Entladungsbedingungen vermindert. Sie führten noch Untersuchungen über die Anwendung der Lösungsspektralanalyse für das Eisenhüttenlaboratorium aus und geben zum Schluß eine ganze Reihe von Beispielen, die zeigen, welch wertvolles Hilfsmittel die Spektralanalyse für das Eisenhüttenlaboratorium ist.

Im Bericht Nr. 93<sup>19)</sup> wird ein Überblick über die wichtigsten Fehlerquellen, die bei den Bestimmungen auftreten können, gegeben und eine elektrische Anlage beschrieben, bei deren Anwendung die Herstellung reproduzierbarer Entladungsbedingungen möglich ist. Vor allen Dingen müssen folgende Punkte bei der Durchführung der Spektralanalyse berücksichtigt werden: 1. Vermeidung wechselnder Ausblendung durch die Elektroden bei der Entladung. 2. Gleichmäßige Schwärzung der Spektrallinien auf ihrer gesamten Länge durch richtige Einstellung der Quarzkondensorlinse. 3. Bei der elektrischen Entladung ist das Verhältnis der Kapazität zur Indicatorlinie ausschlaggebend sowie die Höhe der Entladungsspannung selbst. 4. Bei den photometrischen Auswertungen muß der Verlauf der Schwärzungslinie auf das Meßergebnis berücksichtigt sowie der Eintritt von Nebenlicht verhindert werden.

Untersuchungen über die spektroskopische Schnellbestimmung von Legierungsbestandteilen in Sonderstählen<sup>20)</sup> werden mitgeteilt. Durch Anwendung eines Zweiprismenspektroskops und des Bogens ist eine fast augenblickliche Erkennung der Zusammensetzung von legierten Stahlproben möglich. Es werden die Bedingungen für die Ermittlung von Aluminium, Kobalt, Wolfram, Niob, Chrom, Vanadin, Molybdän, Titan, Nickel, Mangan, Kupfer und Silicium in qualitativer und quantitativer Richtung nachgeprüft. Die geeigneten Nachweislinien und eine Zusammenstellung der zur qualitativen und quantitativen Bestimmung sich eignenden Linien oder Linienpaare von Eisen und Legierungsbestandteilen werden angegeben. Die Vorteile dieses Verfahrens und das im Eisenhüttenlaboratorium bestehende Anwendungsgebiet für Vorprüfungen, Prüfung auf Verunreinigung, Unterscheidung von Stahlmarken usw. werden angegeben und die Anforderungen besprochen, die an ein geeignetes Stahlspektroskop gestellt werden müssen.

Von den in der Berichtszeit weiter erschienenen Arbeiten über die Anwendung der Spektralanalyse für das Eisenhüttenlaboratorium können nur ganz wenige genannt werden. W. Gerlach<sup>21)</sup> bespricht die Genauigkeit der spektralanalytischen Verfahren und weist nach, daß die in der Arbeit von Klinger, Schließmann und Zänker für die Siliciumbestimmung ausgewählten Silicium- und Eisenlinien für die quantitative Bestimmung ungeeignet sind. G. Scheibe, H. Hammerschmid und G. Limmer<sup>22)</sup> versuchen, die Schlackenbildung bei der Bestimmung des Siliciums dadurch zu vermeiden, daß sie den Funken in einer Wasserstoffatmosphäre übergehen ließen. Sie erhalten bei diesem Verfahren nur Streuungen um den Mittelwert, so daß der Einfluß der Schlackenbildung als beseitigt gelten kann. H. Hammerschmid, C. F. Linström und G. Scheibe<sup>23)</sup> untersuchen eine große Anzahl von verschiedenen zusammengesetzten Eisen- und Stahlsorten und geben die Bedingungen für die Ermittlung der verschiedensten Legierungs-

<sup>13)</sup> W. Hildner und W. Grundmann, ebenda 97, 172/79 [1934].

<sup>14)</sup> Ebenda 91, 401/11 [1933].

<sup>15)</sup> Mitt. Kaiser-Wilh.-Inst. Eisenforsch. Düsseldorf 12, 203/23 [1930].

<sup>16)</sup> Z. analyt. Chem. 86, 288/303 [1931].

<sup>17)</sup> W. Werz, ebenda 100, 241/57 [1935].

<sup>18)</sup> Arch. Eisenhüttenwes. 6, 487/94 [1932/33].

<sup>19)</sup> O. Feussner, Arch. Eisenhüttenwes. 6, 551/57 [1932/33].

<sup>20)</sup> O. Schließmann, ebenda 8, 159/64 [1934/35]. Bericht 102.

<sup>21)</sup> Ebenda 7, 353/54 [1933/34].

<sup>22)</sup> Ebenda 7, 354 [1933/34].

<sup>23)</sup> Mitt. Forsch.-Anst. Gutehoffnungshütte-Konzerns 3, 223/29 [1935].

elemente an. Ausgeschlossen von der Untersuchung blieb die Bestimmung des Kohlenstoffs, Phosphors, Schwefels, Bors, Stickstoffs, der Halogene und des Sauerstoffs, da deren Nachweis z. T. nur schwer oder unmöglich ist. Sie stellten auch das Vorkommen von verhältnismäßig seltenen Elementen wie Germanium und Gallium in Transformatorenstählen fest.

W. Gerlach<sup>24)</sup> zeigt die Vorteile der Anwendung des Abreißbogens für die Spektralanalyse an Hand von Untersuchungen über die Reinheitsprüfungen von Metallen.

G. Scheibe und A. Schöntag<sup>25)</sup> veröffentlichen eine Arbeit über die quantitative Spektralanalyse des Systems Eisen-Silicium. Für das Dreilinienvorverfahren bringen sie insofern eine Verbesserung, als sie die beiden Intensitätsmarken durch Verwendung einer Platinstufe an einer Linie anbringen. Jede einzelne Linie ergibt zwei Intensitätsmarken zur Festlegung der Neigung der Schwärzungsgrade, man hat also nur mehr eine Linie des Grundelementes und eine Linie des Zusatzes zu vergleichen. Der Einfluß der elektrischen Ladungsbedingungen wird nach verschiedenen Richtungen untersucht, und sie zeigen, daß nur ein kleines Entladungsgebiet für die Durchführung der Analysen geeignet ist. Für die Untersuchung des Siliciums wurde bei Stahl ein mittlerer Fehler von  $\pm 3\%$  und der größte Fehler von  $\pm 8\%$  festgestellt.

F. Waibel<sup>26)</sup> untersucht die günstigsten Bedingungen zur Durchführung der Flammenspektralanalyse. Am wirksamsten hat sich für die Flamme ein Gemisch von Acetylen-Sauerstoff erwiesen, in das die Lösung durch einen Zerstäuber eingespritzt wird. Die Flammenanalyse, für Alkalien und Erdalkalien außerordentlich empfindlich, hat den Vorteil, daß durch entsprechende Verdünnungen jeder beliebige Gehalt quantitativ gemessen werden kann. Die Meßgenauigkeit ist wesentlich größer als bei der Funkenanalyse. Die Besorgung der Eichstoffe in Form von Legierungen, die ungefähr dieselbe Zusammensetzung haben wie die zu untersuchende Probe, die für die Funkenanalyse notwendig ist, fällt bei der Flammenanalyse weg, da hier mit Normallösungen, die beliebig verdünnt werden können, geeicht wird.

W. Kraemer<sup>27)</sup> <sup>28)</sup> <sup>29)</sup> <sup>30)</sup> untersucht vor allen Dingen das Gebiet des Spektrums, das mit Hilfe der Glasoptik zugänglich ist, und gibt eine tabellarische Zusammenstellung der kennzeichnenden Linien für die verschiedenen Elemente.

H. Moritz<sup>31)</sup> <sup>32)</sup> bespricht die Vorteile der Spektralanalyse, entwickelt die Grundlagen und weist die vielseitige Anwendungsmöglichkeit an Hand von praktischen Beispielen nach.

Desgleichen zeigt E. Brand<sup>33)</sup> die Möglichkeiten, die die Spektralanalyse bieten kann, wenn es sich um einen schnellen Überblick über die Zusammensetzung von unbekannten Werkstoffen handelt. Die hohe Empfindlichkeit macht sich bei der Feststellung von geringen Gehalten der betreffenden Elemente besonders vorteilhaft bemerkbar.

### Colorimetrische Verfahren.

H. Pinsl<sup>34)</sup> beschreibt im Bericht Nr. 101 und 109 ein colorimetrisches Schnellverfahren zur Bestimmung des Siliciums in Eisen und Stahl; als Grundlage dient das bekannte

colorimetrische Verfahren zur Bestimmung der Kieselsäure in Gebrauchswässern, das darauf beruht, daß in einer schwachsauren kieselsäurehaltigen Lösung bei Zugabe von Ammoniummolybdat eine vom Gehalt angelöster Kieselsäure abhängige gelbe Färbung mit einem schwachen Stich ins Grünliche entsteht, die mit Hilfe passender Vergleichslösungen colorimetriert werden kann. Zur Durchführung der genauen Bestimmungen wurde das Pulfrich-Photometer benutzt. Nach der ersten Vorschrift wird nach dem Lösen von Spänen in verdünnter Salpetersäure das Eisen nach dem Zusatz von Natriumphosphat durch kohlen-sauren Kalk gefällt. Dann wird gekocht und mit heißem Wasser aufgefüllt, ein aliquoter Teil abgenommen, 0,5 g festes Ammoniummolybdat zugegeben und die Lösung colorimetriert.

In der zweiten Arbeit<sup>35)</sup> untersucht Pinsl die Bedingungen, unter denen die Siliciumbestimmung nach dem genannten Verfahren ohne Zwischenschaltung einer Phosphatfällung und ohne Filtration durchzuführen ist. Zu diesem Zweck wurde der quantitative Einfluß eines Fluornatriumzusatzes auf die Reaktion des Molybdats mit Phosphor und Kieselsäure geklärt und eine Arbeitsvorschrift mit und ohne Ausgleichsmessung für die Siliciumbestimmung gegeben.

Das Siliciumbestimmungsverfahren wurde näher untersucht<sup>36)</sup> und verbessert; bei richtigem Phosphorsäurezusatz stören Aluminium-, Nickel- und Molybdängehalte der Probe nicht. Eine quantitative Bestimmung ist in 15–18 min möglich. Die Verwendbarkeit des lichtelektrischen Colorimeters nach R. Lang wird für die Bestimmung des Mangans, Eisens und Titans nachgewiesen<sup>37)</sup>. O. Kropf<sup>38)</sup> beschreibt die wichtigsten colorimetrischen Bestimmungen, wie sie im Eisenhüttenlaboratorium vorkommen. Am besten hat sich bei den Untersuchungen das verbesserte Leitz-Colorimeter bewährt.

L. C. Hurd und F. Reynolds<sup>39)</sup> benutzen mit Vorteil zur Extraktion des Molybdäns für die colorimetrische Bestimmung in legierten Stählen an Stelle von Äther Cyclohexanol, das die Reaktion in keiner Weise stört, während kleine Mengen Äther einen merklichen Einfluß auf die Farbentwicklung ausüben.

In einer umfangreichen Arbeit über die Bestimmung des Molybdäns in Stahl- und Gußeisenproben mit Hilfe des Pulfrich-Photometers<sup>40)</sup> werden die Fehlermöglichkeiten bei der colorimetrischen Molybdänbestimmung angegeben. Für die Bestimmung wird die schwach salzsaure Lösung mit Rhodankalium und Zinnchlorür behandelt.

A. Travers<sup>41)</sup> schüttelt die nach dem Lösen des Stahles in Salpetersäure und Phosphorsäure erhaltene Lösung, nach dem Oxydieren mit Ammonpersulfat, mit Amylacetat und vergleicht mit Lösungen von bekanntem Molybdängehalt. Diese werden aus Natriummolybdat durch Reduktion mit Zinnchlorür bei Zugabe von Cyankalium und Ausschütteln mit Amylacetat hergestellt. Die Vergleichslösungen sind nicht lange haltbar.

L. Silverman<sup>42)</sup> benutzt zur Schnellbestimmung des Titans in legierten Stählen die colorimetrische Bestimmung nach dem Ausfällen des Titans mit Cupferron. Verglichen wird die Färbung mit Titanlösungen von bekanntem Gehalt. Eisen, Chrom und Nickel stören nicht.

<sup>24)</sup> Z. techn. Physik **15**, 451/53 [1934].

<sup>25)</sup> Arch. Eisenhüttenwes. **8**, 533/40 [1934/35].

<sup>26)</sup> Z. techn. Physik **15**, 454/56 [1934].

<sup>27)</sup> Z. analyt. Chem. **97**, 14/18 [1934].

<sup>28)</sup> Ebenda **97**, 401/05 [1934].

<sup>29)</sup> Ebenda **98**, 240/45 [1934].

<sup>30)</sup> Ebenda **99**, 410/15 [1934].

<sup>31)</sup> Z. Ver. dtsch. Ing. **77**, 1321/26 [1933].

<sup>32)</sup> Ebenda **78**, 1453/56 [1934].

<sup>33)</sup> Werkst.-Techn. u. Werkleiter **29**, 2/5 [1935].

<sup>34)</sup> Arch. Eisenhüttenwes. **8**, 97/109 [1934/35].

<sup>35)</sup> H. Pinsl, ebenda **9**, 223/30 [1935/36].

<sup>36)</sup> P. Klöpper und W. Koch, Techn. Mitt. Krupp **3**, 58/61 [1935].

<sup>37)</sup> M. Bendig und Hirschmüller, Z. analyt. Chem. **92**, 1/7 [1933].

<sup>38)</sup> Chemiker-Ztg. **57**, 843/45 [1933].

<sup>39)</sup> Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **6**, 477/78 [1934].

<sup>40)</sup> O. Keune, Techn. Mitt. Krupp **3**, 215/18 [1935].

<sup>41)</sup> Bull. Ass. techn. Fonderie **8**, 345/46 [1934].

<sup>42)</sup> Chemist-Analyst **23**, 4/5 [1934].

### Verwendung organischer Fällungsmittel.

Die organischen Fällungsmittel haben sich in den letzten Jahren als sehr wertvolles Hilfsmittel für die Untersuchung von Stahl und Eisen erwiesen. Im folgenden sollen ein paar kennzeichnende Beispiele für diesen Zweig der Eisenhüttenchemie gegeben werden.

*P. Klinger* und *E. Schliessmann*<sup>43)</sup> bestimmen das Zirkon in Eisen-, Stahl- und Ferrolegierungen mit Hilfe von Phenylarsinsäure; für die Fällung von 50 mg Zirkon sind 250 mg Phenylarsinsäure ausreichend. Um einen zu hohen Verbrauch des Fällungsmittels zu vermeiden, wurde die Hauptmenge des Eisens durch Ausäthern entfernt. Das zunächst beobachtete Mitfallen von Titan konnte durch Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd verhindert werden. Für die Stahlanalyse wurde folgende Arbeitsvorschrift gegeben. 5 g werden in 50–100 cm<sup>3</sup> Salzsäure 1:1 gelöst, mit Salpetersäure oxydiert, das Eisen wird durch Ausäthern entfernt und die vom Äther befreite Lösung auf 500 cm<sup>3</sup> verdünnt und mit 50 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure versetzt. Nach Zugabe von 50 cm<sup>3</sup> 3%iger Wasserstoffsuperoxydlösung wird mit 10 cm<sup>3</sup> einer 2½%igen Lösung von Phenylarsinsäure gefällt. Der Niederschlag wird mit 1%iger Salzsäure ausgewaschen und unter dem Abzug verascht, bis die arsenige Säure entfernt ist. Um etwaige Kieselsäure zu entfernen, wird der Niederschlag mit Flußsäure-Schwefelsäure abgeraucht. Im Filtrat von der Zirkonfällung kann mit Cupferron das Titan gefällt werden, der Niederschlag wird dann aufgeschlossen und das Titan colorimetrisch bestimmt.

Die Trennung des Aluminiums vom Eisen durch Behandlung der ammoniarthaltigen Lösungen mit Schwefelwasserstoff und anschließende Fällung des Aluminiums nach Entfernung des Schwefelwasserstoffs mit 8-Oxychinolin nach *Berg* erlaubt die schnelle Ermittlung des Aluminiums<sup>44)</sup>. In nitrierten Stählen kann das Aluminium nach der Trennung vom Eisen mit Natriumcarbonat und Natronlauge mit 8-Oxychinolin gefällt werden<sup>45)</sup>. *S. Halberstadt*<sup>46)</sup> benutzt das 8-Oxychinolin zur quantitativen Bestimmung von Wolfram. Dabei wird das Gewicht des Niederschlages nach dem Trocknen festgestellt.

Bei der Bestimmung des Molybdäns in Erzen, Stählen u. dergl. mit  $\alpha$ -Benzoinoxim<sup>47)</sup> müssen die Stoffe wie Wolfram, Palladium, sechswertiges Chrom, fünfwertiges Vanadin und Tantal, die in sauren Lösungen ebenfalls Niederschläge mit dem Reagens bilden, vor der Fällung entfernt werden, ebenso die Kieselsäure, da ein nachheriges Abrauchen mit Flußsäure nicht zu empfehlen ist.

Auch für die Bestimmung des Kupfers in Kupfer-Molybdän-Stählen eignet sich das  $\alpha$ -Benzoinoxim<sup>48)</sup>. Kupfer und Molybdän werden gemeinsam mit Schwefelwasserstoff gefällt, der Niederschlag wird nach dem Glühen in 10 cm<sup>3</sup> Salzsäure gelöst. Zu der Lösung werden 2–3 Tropfen Salpetersäure und zum Schluß ein Überschuß von Ammoniak gegeben. In der heißen Lösung wird das Kupfer mit 2%iger alkalischer Lösung von  $\alpha$ -Benzoinoxim in der Siedehitze gefällt. Der Niederschlag wird nach dem Filtrieren gegläht und das Kupfer als Kupferoxyd gewogen.

Die Titan-Bestimmung in reinen Kohlenstoffstählen sowie in hochchromhaltigen und nicht rostenden Stählen ist in 1–1¼ h nach einem Verfahren möglich, bei dem das Titan nach dem Lösen der Probe in Schwefelsäure mit Cupferron gefällt und nach dem Filtrieren und Veraschen

mit Kaliumpyrosulfat aufgeschlossen und dann colorimetrisch bestimmt wird<sup>49)</sup>.

Eine sehr einfache und in verhältnismäßig kurzer Zeit durchführbare Bestimmung erreicht *Th. Heczko*<sup>50)</sup> mit Oxychinolin. Für die Fällung des Aluminiums ist das Verfahren nicht nur für unlegierte Stähle, sondern auch für kupfer-, kobalt-, chrom-, molybdänlegierte Stähle verwendbar. Die Lösung der zu untersuchenden Probe wird mit Weinsäure versetzt und ammoniakalisch gemacht. Die Schwermetalle werden durch Behandlung mit Kaliumcyanid in komplexe gelöste bleibende Cyanide übergeführt. Bei Gegenwart von Eisen genügt zu dessen Überführung in Blutlaugensalz die einfache Zugabe von Kaliumcyanid nicht, es mußte Schwefelwasserstoff nach dem Zusatz des Komplexbildners eingeleitet werden. Für die Fällung wird eine 10%ige alkalische Lösung verwendet, weil das Aluminium-Oxychinolat ziemlich leicht in Alkohol löslich ist. Der entstehende Fehler ist zu vernachlässigen, wenn auf 20 Volumen Aluminiumlösung nur 1 Volumen alkoholische Oxychinolinlösung kommt.

### Anorganische Bestimmungsverfahren.

Auch die anorganischen Bestimmungsverfahren der verschiedenen Elemente in Eisen und Stahl haben in den letzten Jahren eine außerordentlich große Verbesserung erfahren. Im Bericht Nr. 98 berichtet *P. Klinger*<sup>51)</sup> über eine Gemeinschaftsarbeit zur Untersuchung von hochprozentigem Ferrosilicium. Silicium wird nach einem vom Chemikerausschuß schon festgelegten Verfahren<sup>52)</sup> bestimmt und es werden Richtverfahren für die Ermittlung von Kohlenstoff, Mangan, Phosphor, Schwefel, Aluminium, Titan, Calcium, Magnesium, Kupfer, Eisen, Kieselsäure und Stickstoff mitgeteilt.

Die Bestimmung des Aluminiums hat der Chemikerausschuß ebenfalls eingehend untersucht und die Ergebnisse über die Bestimmung als Phosphat mitgeteilt<sup>53)</sup>. Dabei wurde der Einfluß der Legierungselemente wie Kupfer, Nickel, Chrom, Titan, Vanadin, Molybdän und Wolfram eingehend untersucht. Für die Elemente Chrom, Titan und Vanadin, die einen Einfluß auf die Bestimmung ausüben, wurden besondere Vorschriften ausgearbeitet. Weiterhin wurde ein Schnellverfahren zur Bestimmung des Aluminiums nachgeprüft und bewertet.

Die Bestimmung des Schwefels in Ferrolegierungen war Gegenstand eingehender Untersuchungen des Chemikerausschusses<sup>54)</sup>. Es wurde dabei das Ätherverfahren, das Verbrennungsverfahren, das Aufschlußverfahren, das Entwicklungsverfahren und für die Schwefelbestimmung in Ferromolybdän auch das Reduktionsverfahren im Wasserstoffstrom eingehend geprüft und die Verwendungsmöglichkeit der einzelnen Verfahren für die verschiedenen Ferrolegierungen festgelegt.

Auch *J. Kassler*<sup>55)</sup> veröffentlicht eingehende Untersuchungen über die Bestimmung des Schwefels nach dem Verbrennungsverfahren, in denen die Verhältnisse bei der Verbrennung von Ferrolegierungen und die möglichen Beeinflussungen der Ergebnisse klargestellt werden. Weiter werden über dieses Verfahren noch Ausführungen über die Verwendung von widerstandsfähigen Werkstoffen für Ofenrohre<sup>56)</sup> und über die Verwendung von Natriumsuperoxyd-

<sup>43)</sup> Arch. Eisenhüttenwes. **7**, 113/15 [1933/34].

<sup>44)</sup> *J. Haslam*, Analyst **58**, 270/72 [1933].

<sup>45)</sup> *H. A. Bright* und *R. M. Fowler*, Bur. Standards J. Res. **10**, 327/35 [1933].

<sup>46)</sup> Z. analyt. Chem. **92**, 86/89 [1933].

<sup>47)</sup> *H. B. Knowles*, Bur. Standards J. Res. **9**, 1/7 [1932].

<sup>48)</sup> *H. A. Kar*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **7**, 193 [1935].

<sup>49)</sup> *Th. R. Cunningham*, ebenda **5**, 305/6 [1933].

<sup>50)</sup> Chemiker-Ztg. **58**, 1032/33. [1934].

<sup>51)</sup> Arch. Eisenhüttenwes. **7**, 551/56 [1933/34].

<sup>52)</sup> *P. Klinger*, ebenda **3**, 425/37 [1929/30]. Bericht 60.

<sup>53)</sup> *P. Klinger*, ebenda **8**, 337/47 [1934/35]. Bericht 103.

<sup>54)</sup> *C. Holthaus*, ebenda **8**, 349/55 [1934/35]. Bericht 104.

<sup>55)</sup> Chemiker-Ztg. **57**, 573/74 [1933].

<sup>56)</sup> *T. E. Rooney*, Analyst **59**, 278/80 [1934].

lösung zum Auffangen der schwefligen Säure gemacht<sup>57)</sup>. Die Schwefelbestimmung durch Glühen im Wasserstoffstrom hat u. U. gewisse Vorteile<sup>58)</sup>. Weiterhin werden noch Mitteilungen über die Ausführungen des Jodid-Jodat-Verfahrens<sup>59)</sup> und die Ausführungsform bei der Bestimmung geringer Schwefelgehalte<sup>60)</sup> sowie die Verwendung der Perchlorsäure zum Abrauchen an Stelle von Salzsäure gegeben<sup>61)</sup>.

Im Bericht Nr. 111 wird über die Ergebnisse der Überprüfung der Arsenbestimmungsverfahren im Stahl berichtet<sup>62)</sup>. Als geeignetes Lösungsverfahren wurde das Lösen in Bromwasser oder Salpetersäure gekennzeichnet, in Erzen kann das Auflösen mit Salzsäure oder Bromsalzsäure geschehen. Im Destillat wird das Arsen gewichtsanalytisch oder maßanalytisch bestimmt. Beide Verfahren liefern einwandfreie Werte, nur das Antimon kann bei der Destillation störend sein. Bei Gegenwart von mehr Antimon muß die Destillationstemperatur von 110° eingehalten werden. Die Rückstände, die bei Sonderstählen im Lösungskolben verbleiben, müssen auf Arsen geprüft werden.

Die Bestimmung des Mangans im Anschluß an die Siliciumbestimmung in Gußeisen nach dem Verfahren von R. Lang und F. Kurz<sup>63)</sup> wird von A. Cotti<sup>64)</sup> angegeben. Der Vorteil dieses Verfahrens beruht besonders in der Zeitersparnis, die es mit sich bringt. Eine Abänderung des Persulfatarсенit-Verfahrens bringt Vorteile bei dieser Manganbestimmung durch bessere Erkennung des Endpunktes<sup>65)</sup>. Der Einfluß der Gegenwart von Wolfram, Vanadin und Titan auf die Phosphorbestimmung wird durch K. Swoboda<sup>66)</sup> untersucht und geeignete Bestimmungsverfahren bei Anwesenheit dieser Elemente angegeben. Bestimmungsverfahren zur Ermittlung des Chroms bzw. von Chrom und Vanadin sind in der letzten Zeit häufiger vorgeschlagen worden, einmal durch Verwendung der Perchlorsäure zur Oxydation<sup>67)</sup><sup>68)</sup> sowie die Fällung des Chroms mit Bleiacetat und dessen jodometrische Titration<sup>69)</sup>.

Eine eingehende Untersuchung über die Molybdänbestimmung in Edel-, besonders Schnellarbeitsstählen bei gleichzeitiger Ermittlung höherer Kupfergehalte führt W. Brüggemann<sup>70)</sup> durch. In die Schwefelsäure-Phosphorsäure enthaltende Lösung leitet man Schwefelwasserstoff ein, filtriert die Sulfide über Asbest, löst in Königswasser und filtriert nach Zugabe von Ammoniak das Eisenhydroxyd und den Schwefel ab. Das Kupfer wird in dieser Lösung mit Cyankalilösung titriert, das Molybdän wird durch Zusatz von Bleiacetat gefällt und als Bleimolybdat gewogen.

Eine Schnellbestimmung von Titan in rostbeständigen Stählen wird von C. Moris Johnson<sup>71)</sup> angegeben. Über die Bestimmung des Niobs berichtete L. Silverman<sup>72)</sup>. Die Bestimmung geringer Gehalte an Zink in Eisen und Stahl kann nach dem Ausschütteln des Eisens durch Fällen des Zinks mit Schwefelwasserstoff erfolgen<sup>73)</sup>.

Sehr viel Arbeit ist im Laufe der letzten Jahre zur Vervollständigung der Verfahren zur Bestimmung des Sauerstoffs in Eisen und Stahl geleistet worden. Im Bericht Nr. 100 geben P. Klinger und H. Fücke<sup>74)</sup> vergleichende Untersuchungen über die verschiedenen Tonerdebestimmungen bekannt. Besonders das Chlor-Verflüchtigungs- und das Salzsäure-Lösungsverfahren wurden eingehend geprüft, beide sind als gleichwertig anzusehen. Das Salzsäureverfahren ist jedoch in seiner Durchführung einfacher und billiger. Die Untersuchung erstreckte sich auf die Bestimmung des Aluminiums in Kohlenstoff und niedrig legierten Stählen. Die Tonerdebestimmung im Stahl hat vor allem deshalb große Bedeutung, weil durch Zugabe von Aluminium zu flüssigem Stahl der gesamte Sauerstoffgehalt des Stahles in Aluminiumoxyd übergeführt werden kann, das dann in der erkalteten Probe bestimmt wird<sup>75)</sup><sup>76)</sup><sup>77)</sup>.

Die Bestimmung des Eisen- und Manganoxyduls im Stahl versuchen E. Maurer, P. Klinger und H. Fücke durch ein Rückstandsverfahren mit Hilfe von Quecksilberchlorid zu bestimmen<sup>78)</sup>. Die Beständigkeit des Eisen- und Manganoxyduls in Quecksilberchloridlösung wurde nachgewiesen und der Einfluß der Verbindungen des Eisens mit Kohlenstoff, Silicium, Phosphor, Schwefel, Stickstoff, Mangan wurde an geeigneten Stählen festgestellt. Das Verfahren liefert nur bei Stählen mit niedrigem Phosphor-, Schwefel- und Stickstoffgehalt und bei Chromgehalten bis höchstens 0,40% einwandfreie Werte. Die Bestimmung der einzelnen im Eisen vorhandenen Sauerstoffverbindungen durch Untersuchung des beim Jodverfahren verbleibenden Rückstandes wurde ebenfalls geprüft. Einige Stellen haben dabei festgestellt, daß dieses Verfahren mit dem Gesamtsauerstoffgehalt, der durch Zugabe von Aluminium in der oben angegebenen Weise bestimmt wurde, übereinstimmende Werte liefert<sup>79)</sup>. Ausgedehnte Untersuchungen wurden auch gemacht, um den Sauerstoff durch Anwendung von Elektrolysenverfahren im Rückstand zu ermitteln, und dabei z. T. sehr gute Werte erhalten<sup>80)</sup><sup>81)</sup>. Das am weitesten entwickelte und am allgemeinsten anwendbare Verfahren zur Gesamtsauerstoffbestimmung ist das Heißextraktionsverfahren, bei dem durch Umsetzung der im Eisen enthaltenen Oxydverbindungen mit Kohlenstoff beim Schmelzen der Probe im Vakuum in einem Kohletiegel der gesamte Sauerstoff in Kohlenoxyd übergeführt wird, aus dessen Menge der Sauerstoff errechnet wird. Im Bericht Nr. 112 berichten G. Thanheiser und E. Brauns<sup>82)</sup> über einen neuen Ofen für die Bestimmung des Sauerstoffs im Stahl. Dieser Ofen zeichnet sich durch außerordentlich niedrige Leerwerte aus. Dadurch besteht die begründete Aussicht, nicht nur den Sauerstoff, sondern auch die anderen Gase, wie Stickstoff und Wasserstoff, in diesem Ofen ermitteln zu können. R. Castro und A. Portevin<sup>83)</sup> besprechen die verschiedenen Sauerstoffbestimmungsverfahren. Über das Heißextraktionsverfahren ist noch eine ganze Reihe weiterer Arbeiten erschienen, die alle den Zweck

<sup>57)</sup> H. A. Kar, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **7**, 244/46 [1935].  
<sup>58)</sup> B. L. Clarke, L. A. Wooten u. C. H. Pottenger, ebenda **7**, 242/44 [1935].

<sup>59)</sup> Ch. O. Geyer u. F. W. Scott, Chemist-Analyst **23**, 4/7 [1934].

<sup>60)</sup> B. Hubert, Chim. et Ind. **31**, 230/32 [1934].

<sup>61)</sup> L. Silverman, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **7**, 205 [1935].

<sup>62)</sup> A. Stadeler, Arch. Eisenhüttenwes. **9**, 423/33 [1935/36].

<sup>63)</sup> Z. anorg. allg. Chem. **181**, 111/20 [1929].

<sup>64)</sup> Chemiker-Ztg. **57**, 934 [1933].

<sup>65)</sup> E. B. Sandell, I. M. Kolthoff u. J. J. Lingane, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **7**, 256/58 [1935].

<sup>66)</sup> Chemiker-Ztg. **57**, 938/41 [1933].

<sup>67)</sup> H. A. Willard u. Ph. Young, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **6**, 48/52 [1934].

<sup>68)</sup> J. Haslam u. W. Murray, Analyst **59**, 609/13 [1934].

<sup>69)</sup> W. Erhard, Mitt. Forsch.-Anst. Konzerns Gutehoffnungshütte **2**, 268/70 [1934].

<sup>70)</sup> Chemiker-Ztg. **57**, 863/66 [1933].

<sup>71)</sup> Iron Age **132**, 16/19 [1933].

<sup>72)</sup> Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **6**, 287 [1934].

<sup>73)</sup> H. A. Bright, Bur. Standards J. Res. **12**, 383/89 [1934].

<sup>74)</sup> Arch. Eisenhüttenwes. **7**, 615/25 [1933/34].

<sup>75)</sup> P. Herasymenko u. G. Pondelik, Stahl u. Eisen **53**, 381/82 [1933].

<sup>76)</sup> A. B. Kinzel, J. J. Egan u. B. J. Price, Metals and Alloys **5**, 96, 105 [1934].

<sup>77)</sup> J. G. Thompson u. J. S. Acken, Bur. Standards J. Res. **9**, 615/23 [1932].

<sup>78)</sup> E. Maurer, P. Klinger u. H. Fücke, Arch. Eisenhüttenwes. **8**, 391/99 [1934/35]; Bericht 106.

<sup>79)</sup> J. J. Egan, W. Crafts u. A. B. Kinzel, Techn. Publ. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. Nr. 498 [1933].

<sup>80)</sup> H. Styri, Trans. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. **105**, 185/197 [1933].

<sup>81)</sup> R. Treje u. C. Benedicks, J. Iron Steel Inst. **128**, 205/36 [1933].

<sup>82)</sup> Arch. Eisenhüttenwes. **9**, 435/39 [1935/36]; Mitt. Kaiser-Wilh.-Inst. Eisenforsch. Düsseldorf **18**, 207/11 [1935].

<sup>83)</sup> Rev. Métallurg. Mém. **29**, 414/21, 449/69, 492/506, 553/64 [1932].



haben, die Anwendbarkeit des Verfahrens zu überprüfen und die Sicherheit der Bestimmung zu erhöhen<sup>84) 85) 86) 87) 88)</sup>.

Das Wasserstoffreduktionsverfahren zur Bestimmung des Sauerstoffs, bei dem die Oxyde durch Wasserstoff bei hohen Temperaturen in Wasser übergeführt werden, das dann nach Absorption gewichtsanalytisch ermittelt wird, untersuchen *T. E. Brower, B. M. Larsen* und *W. E. Stenk<sup>89)</sup>*. Sie entfernen zunächst den Sauerstoff, der sich bei der Zerkleinerung der Proben an der Oberfläche gebildet hat, durch Behandeln mit Wasserstoff bei niedriger Temperatur.

### Weitere Berichte des Chemikerausschusses des Vereins deutscher Eisenhüttenleute.

Von den für die Untersuchung der anderen Stoffe, die im Eisenhüttenlaboratorium noch geprüft werden müssen, entwickelten Verfahren sollen in diesem Zusammenhang nur noch die vom Chemikerausschuß veröffentlichten behandelt werden. *H. J. van Royen* und *H. Grewe* setzen die Berichte über die Gemeinschaftsarbeiten des Chemikerausschusses zur Untersuchung feuerfester Stoffe fort. Es werden diesmal behandelt die Untersuchung zirkonhaltiger Steine und Anstrichmassen<sup>90)</sup>. Dafür ist ein Richtverfahren angegeben worden, das auch die Untersuchung hochtonerhaltiger Baustoffe berücksichtigt. Bei der Untersuchung von Siliciumcarbid- und Kohlenstoffsteinen werden Verfahren für die Ermittlung der in Frage kommenden Bestandteile angegeben<sup>91)</sup>. Für die Bestimmung der Tonerde in Tonen und Schamotten<sup>92)</sup> wird ebenfalls ein Richtverfahren angegeben und des weiteren ein Schnellverfahren von *W. Mattheis* zur Bestimmung der Tonerde und des Titandioxyds in Tonen und Schamotten nachgeprüft. Es fällt dabei die zeitraubende Abscheidung der Kieselsäure weg und es werden in etwa 7 h Werte erhalten, die den nach dem Richtverfahren ermittelten nur wenig nachstehen.

Da bei der Untersuchung des Eisens auf seine Korrosionsbeständigkeit Laboratoriumskurzzeitversuche in den meisten Fällen vollständig versagen, sind eingehende Naturkorrosionsversuche für die Beurteilung des Eisens besonders wertvoll. *C. Holthaus<sup>93)</sup>* berichtet über Unter-

suchungen der Korrosion an Spundwänden aus dem Hafen von Amrum (Nordsee), Emden (Brackwasser) und Lünen (Flußwasser). Aus den Wänden, die vor etwa 20 Jahren gebaut wurden, wurden aus verschiedenen Höhen Stücke ausgeschnitten und daran die Stärke der Verrostung eingehend untersucht. Der stärkste Angriff wurde in allen drei Fällen in der Berührungszone Luft-Wasser oder kurz unterhalb der Wasserlinie festgestellt. Nach den Untersuchungen sind frühere Angaben über die voraussichtliche Lebensdauer von 80—120 Jahren bei derartigen Bauten durchaus wahrscheinlich. Untersuchungen einer eisernen Bühne zeigten, daß der mechanische Verschleiß durch die scheuernde Wirkung des mit den Wellen mitgeführten Sandes neben der Korrosion sehr stark zu beachten ist. Laboratoriumsversuche zur Bestimmung der Verschleißfestigkeit verschiedener Stahlsorten gegenüber dem Angriff von Sand und Wasser ergaben bei den bisher untersuchten Stählen nur Unterschiede von etwa 20%.

Die wichtigsten Kennzahlen zur Beurteilung der Stahlwerksteere wurden vom Chemikerausschuß des Vereins deutscher Eisenhüttenleute einer eingehenden Nachprüfung unterzogen<sup>94)</sup>. Nur die Bestimmung des spez. Gewichtes, die Ermittlung des Erweichungspunktes des Pechs und des Naphthalin gehaltes sind genügend genau. Die übrigen Verfahren, nämlich die Probedestillation, Eindringzeit und Bestimmung des freien Kohlenstoffs führten bei den verschiedenen Prüfstellen zu wenig übereinstimmenden Ergebnissen. Nach Feststellung der Fehlerquellen wurden für diese drei Verfahren Richtverfahren aufgestellt.

Endlich berichtet *C. Holthaus* noch über die kritische Untersuchung der Aschebestimmung in Steinkohle<sup>95)</sup>. Als Versuchstemperatur zur Aschebestimmung wird 750° vorgeschlagen. Durch Bestimmung der Aschezusammensetzung bei verschiedenen Versuchstemperaturen konnten die mineralogischen Bestandteile erfaßt werden, die bei steigender Erhitzung der Asche chemische Umsetzungen erleiden und zu einer Veränderung des Aschegehaltes führen. Es sind dies vor allem die Carbonate, Sulfate und in geringem Maße auch das in der Asche enthaltene Eisen. Die Ermittlung des wahren Aschegehaltes erfolgte in erster Linie nach dem Verfahren von *Thiessen<sup>96)</sup>* durch Errechnung des Mineralgehaltes aus der Aschenanalyse. Außerdem wurden direkte quantitative Bestimmungen der mineralogischen Bestandteile durchgeführt und der wahre Aschegehalt durch eine Reihe von Näherungsformeln zu bestimmen versucht. Die wahren Aschegehalte liegen bei Steinkohle nicht unwesentlich höher als der durch die üblichen Verfahren ermittelte Glührückstand. Der Unterschied wird um so größer, je aschereicher die Kohle und je mehr leicht zersetzliche Bestandteile sie enthält.

[A. 34.]

<sup>94)</sup> *H. J. van Royen, H. Grewe* u. *K. Quandt*, ebenda 8, 479/90 [1934/35]; Bericht 108.

<sup>95)</sup> Ebenda 9, 369/88 [1935/36]; Bericht 110.

<sup>96)</sup> *Trans. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr.* 68, Märzheft [1934]

<sup>84)</sup> *N. A. Ziegler*, *Min. and Metallurgy* 14, 260 [1933].

<sup>85)</sup> *N. A. Ziegler*, *Trans. Amer. Electrochem. Soc.* 62, 109/22 [1933].

<sup>86)</sup> *J. Schipman* u. *N. G. Pontana*, *Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit.* 7, 391/95 [1935].

<sup>87)</sup> *L. Reeve*, *Trans. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr., Iron Steel Div.*, 113, 82/110 [1934].

<sup>88)</sup> *N. Hamilton*, *Techn. Publ. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr.* Nr. 540 [1934].

<sup>89)</sup> Ebenda Nr. 549, 1/18 [1934].

<sup>90)</sup> *Arch. Eisenhüttenwes.* 7, 505/12 [1933/34]; Bericht 95.

<sup>91)</sup> *H. J. van Royen* u. *H. Grewe*, ebenda 7, 513/16 [1933/34]; Bericht 96.

<sup>92)</sup> *H. J. van Royen* u. *H. Grewe*, ebenda 7, 517/21 [1933/34]; Bericht 97.

<sup>93)</sup> Ebenda 8, 379/89 [1934/35]; Bericht 105.

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Deutsche Gesellschaft für technische Physik.

Sitzung am 26. Februar 1936.

V. K. Zworykin: „Elektronenoptische Systeme und ihre Anwendung.“

Die Entwicklung der Fernsichttechnik in den letzten Jahren ist durch das Bestreben gekennzeichnet, die mechanischen Vorrichtungen der Bildzerlegung auf der Sendeseite und der Bildzusammenfügung auf der Empfangsseite durch trägheitslos arbeitende elektrische zu ersetzen. Als Empfangsgerät hat sich der Kathodenstrahl-Oszillograph allgemein eingeführt. Seine Entwicklung für die besonderen Zwecke des Fernsehens gestaltete sich verhältnismäßig einfach. Schwieriger war es,

die Nipkow-Scheibe, die auf der Sendeseite die Bildzerlegung bewirkt, durch ein rein elektrisches Gerät zu ersetzen. Von den beiden heute existierenden Lösungen ist die eine, das sog. Ikonoskop, vom Vortr. vorgeschlagen, während die zweite von *P. T. Farnsworth* stammt. In beiden Fällen wird der ganze abzubildende Gegenstand durch ein photographisches Objektiv auf eine lichtempfindliche Kathode projiziert. Nach dem Verfahren von *Farnsworth* wird ein elektronenoptisches Bild dieser Photokathode durch magnetische Ablenkung über eine Blende hin und her bewegt, so daß die einem Bildpunkt entsprechenden Photoelektronen durch die Blende hindurchtreten und so nach geeigneter Verstärkung den der Bildhelligkeit zugehörigen Stromimpuls liefern. Das Verfahren setzt also voraus, daß man das Lichtbild auf der Photokathode elektronenoptisch einwandfrei abbilden kann. Im Gegensatz