

Aus dem Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie
der Technischen Hochschule Aachen und dem Chemischen Laboratorium
des Hüttenwerkes Rheinhausen.

Die Bestimmung von Eisensiliciden, Siliciumcarbid und Siliciumdioxid nebeneinander.

Von

R. SCHWARZ, J. JOHANN und A. ZÖRNER.

Mit 1 Textabbildung.

(Eingegangen am 30. November 1951.)

1. Problemstellung.

Die Bestimmung von Eisensiliciden, Siliciumcarbid und Siliciumdioxid nebeneinander läßt sich bisher nicht einwandfrei durchführen. Sie ist aber von praktischem Interesse, da solche Gemische in Schlacken, wie sie bei der Erzeugung von Ferrosilicium anfallen, vorliegen können. Es sind zwar in der Literatur zahlreiche Analysenverfahren beschrieben, doch ergeben sie keine befriedigenden Resultate. Die Bestimmungen benützen entweder Chlorierung^{1, 2, 5}, Umsetzung mit trockenem Chlorwasserstoff^{3, 4} mit Fluoriden^{6, 7} oder aber mit Alkalihydroxydlösung^{8, 9, 10}. In diesem Falle wird der entwickelte Wasserstoff zur Bestimmung des metallischen Siliciums gemessen.

Das von uns entwickelte Verfahren ging von dem Gedanken aus, das Gemisch mit *geschmolzenem* Alkalihydroxyd^{11, 12} umzusetzen, um Silicium und Silicide zu erfassen, die Silicate aufzuschließen und wenn möglich eine Versuchsbedingung zu finden, bei der das Siliciumcarbid noch nicht an der Reaktion teilnimmt. Zur Entwicklung des Verfahrens wurden die einzelnen Komponenten zunächst für sich geprüft und dann später im Gemisch quantitativ zu trennen versucht.

2. Untersuchung der Komponenten.

A. Die Behandlung von Ferrosilicium mit Alkalihydroxyd.

Eine eingehende Untersuchung über die Behandlung von Ferrosilicium mit Säuren und zwar Salz-, Salpeter- und Schwefelsäure, Königswasser und bromhaltige Salzsäure ergab, daß hierbei eine quantitative Umsetzung nicht zu erreichen ist. Dasselbe gilt für die Behandlung von Ferrosilicium mit Alkalihydroxydlösung. Erst in der Alkalihydroxydschmelze tritt quantitative Umsetzung ein.

Die benutzte Apparatur ist in Abb. 1 (S. 162) schematisch dargestellt. Sie besteht aus folgenden Teilen. Der einer Stickstoffbombe entnommene Gasstrom geht über eine Waschflasche in den beheizten Kupferturm zwecks Entfernung letzter Reste

von Sauerstoff. Aus dem Kupferturm gelangt das Gas durch einen Trockenturm mit KOH und ein U-Rohr mit P_2O_5 in das Reaktionsrohr aus Pythagorasmasse, das sich in einem Röhrenofen befindet. Wenn man mit der Schmelztemperatur nicht über 600°C hinausgeht, kann man auch ein Rohr aus Supremaxglas verwenden; doch sind die Pythagorasrohre vorzuziehen, weil sie höhere Temperaturen vertragen und weniger empfindlich gegen verspritzendes Alkali sind. Aus dem Reaktionsrohr gelangt der Gasstrom zunächst in ein U-Rohr mit $Mg(ClO_4)_2$, wo das vom Ätznatron beim Einfüllen aufgenommene und beim Erhitzen wieder abgegebene Wasser zurückgehalten wird, und dann in ein mit Kupferoxyd beschicktes Verbrennungsrohr aus Supremaxglas. Das beim Durchleiten

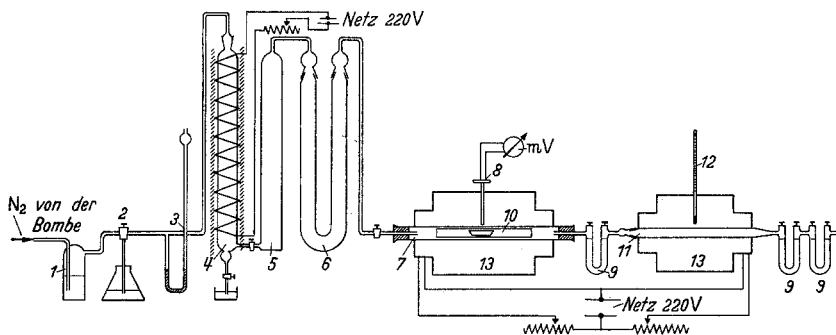


Abb. 1. 1 Waschflasche, 2 Dreiwegehahn, 3 Überdruckmanometer, 4 Kupferturm, 5 Trockenturm mit KOH, 6 Trockenrohr mit P_2O_5 , 7 Pythagorasrohr, 8 Thermoelement, 9 Trockenrohre mit $Mg(ClO_4)_2$, 10 Silberhülse und -schiffchen, 11 Supremaxrohr mit CuO , 12 Thermometer, 13 Silitstaböfen.

durch das auf $270\text{--}300^\circ\text{C}$ erhitzte Rohr mit Kupferoxyd durch Verbrennung entstandene Wasser wird in 2 U-Röhrchen mit $Mg(ClO_4)_2$ aufgefangen. Letzte Reste an Wasser werden durch Erwärmen aus dem kälteren Teil des Verbrennungsrohres in das Trocknungsröhrchen übergetrieben. Die Probe befindet sich, in Ätznatronplättchen eingebettet, in einem Nickelschiffchen, das zum Schutz des Pythagorasrohres von einer Nickelhülse von 20 cm Länge umgeben ist. Bei den ersten Versuchsschmelzen wurde festgestellt, daß das Nickel sich bei höherer Temperatur durch Reaktion mit dem schmelzenden Ätznatron mit einer dunklen Oxydhaut überzog, die dann beim nächsten Versuch durch den Wasserstoff wieder reduziert wurde. Es wurden bei den Versuchen mit dem Nickelgerät keine gut übereinstimmenden Ergebnisse erzielt. Daher wurden die gleichen Versuche mit einem ähnlich geformten Silbergerät durchgeführt. Das Schiffchen war $9 \times 9 \times 90$ mm groß und die Hülse hatte folgende Ausmaße: Länge 350 mm, Innendurchmesser 15,5 mm, Wandstärke 0,5 mm. Das anfangs blank aussehende Silber überzog sich bei den ersten Versuchen mit einer dünnen weißen Schicht. Aus den Versuchsergebnissen war zu ersehen, daß anfangs etwas Wasserstoff unter Hydridbildung vom Silbergerät aufgenommen wurde. Nach einigen Versuchen änderte sich die Beschaffenheit der Metalloberfläche nicht mehr, es wurden dann konstante Werte für Wasserstoff gefunden.

B. Eichung der Apparatur.

Um einen Anhaltspunkt dafür zu haben, ob die bei der Reaktion entwickelte Menge Wasserstoff auch quantitativ verbrannt und also der Bestimmung zugeleitet wird, wurde eine Eichung der Apparatur

durch Entwicklung von Wasserstoff aus einer bestimmten Menge Zink und Salzsäure im Überschuß durchgeführt. Zwischen das Trocknungsrohr mit P_2O_5 und das Reaktionsrohr wurde ein CORLEIS-Kolben geschaltet. Dieser bot die Möglichkeit, erst nach hinreichend langem Durchspülen mit Stickstoff die Salzsäure zum vorher eingefüllten Zink tropfen zu lassen. Außerdem wurde das eventuell mitgerissene oder durch die Erwärmung verdampfte Wasser durch den dem Kolben eingebauten Kühler kondensiert und nicht mit in die übrige Apparatur hineingerissen. Sonst stimmte die Arbeitsweise mit der für die Alkalischmelze zuvor beschriebenen überein. Es wurde je etwa 1 g chemisch reines Zink mit 40 ml verdünntem HCl umgesetzt. Nachstehend die Ergebnisse:

	Zink g	Wasserstoff		Wasser	
		errechnet g	gefunden g	errechnet g	gefunden g
1.	1,0062	0,03057	0,03099	0,2769	0,2732
2.	1,2070	0,03706	0,03684	0,3312	0,3293
3.	1,1602	0,03571	0,03532	0,3192	0,3157

Man erkennt, daß die gefundenen und errechneten Werte ganz gut übereinstimmen. Die fast gleichmäßig auftretende Differenz entspricht der Verunreinigung des Zinks.

C. Durchführung der Alkalischmelzen.

Bei allen Alkalihydroxydschmelzen wurde die Substanz in etwa 5 g Ätznatronplättchen eingebettet. Nach Einführen der Probe und Abdichten des mit Gummistopfen verschlossenen Pythagorasrohres mit Picein wurde die Apparatur mit Stickstoff sauerstofffrei gespült. Die Strömungsgeschwindigkeit betrug 2 l/Std. Währenddessen wurde das Rohr mit Kupferoxyd auf 270–300° C aufgeheizt. Nach etwa 2 Std begann die Aufheizung des Reaktionsrohres. Beim Erreichen des Schmelzpunktes von Ätznatron (321,8° C) setzte die Reaktion sehr heftig ein. Die Einhaltung einer niedrigen Erhitzungsgeschwindigkeit, etwa 20° in 10 min, erwies sich als zweckmäßig. Die Reaktion setzte so heftig ein, daß die Schliffe absprangen und ein Teil des Ferrosiliciums ohne reagiert zu haben aus der Reaktionszone heraus verspritzte. Um die Heftigkeit der Reaktion zu hemmen, wurde das Ferrosilicium mit Kieselsäure verdünnt (Mischungsverhältnis Kieselsäure : Ferrosilicium = 1 : 1 bis 3 : 1). Außerdem wurde besonders kurz vor dem Erreichen des Schmelzpunktes von Ätznatron ganz langsam erhitzt. Die Schliffe waren durch Federn vor dem Abspringen geschützt. Alles zusammen genügte, um die Störungen zu vermeiden. Die Temperatur des Reaktionsrohres wurde jeweils bis auf 600 bis 700° C gesteigert. Die Versuchsergebnisse stimmten nun gut überein.

D. Die Untersuchungsergebnisse.

a) Versuche mit Ferrosilicium.

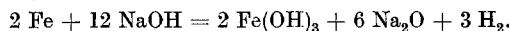
Es wurden in der beschriebenen Weise Alkalischmelzen mit 3 Ferrosiliciumsorten durchgeführt. Die Analysen dieser Ausgangsmaterialien wurden nach den vom Chemikerausschuß des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute ausgearbeiteten Methoden durchgeführt.

Zur Bestimmung des Siliciumgehaltes wurden 0,2500 g der Probe mit einem Gemisch von Na-K-Carbonat und Na_2O_2 aufgeschlossen, die Kieselsäure abgeschieden und ausgewogen. Im Filtrat der Kieselsäureabscheidung wurde das Mangan nach VOLHARD mit 0,01 n KMnO_4 -Lösung titrimetrisch bestimmt. Zur Bestimmung der anderen Bestandteile, Fe, Al und P wurden 0,5000 g Ferrosilicium durch nassen Aufschluß mit Flußsäure und Salpetersäure in einer Platinschale gelöst. Das Eisen wurde als Hydroxyd gefällt und nach ZIMMERMANN-REINHARDT mit 0,1 n KMnO_4 -Lösung als Phosphat gefällt und ausgewogen. Der Phosphor wurde nach der Fällung mit Ammoniummolybdat abfiltriert, ausgewaschen und mit 0,1 n NaOH-Lösung titriert.

Folgende Tabelle enthält die Analysenergebnisse:

	% Si	% Fe	% Al	% Mn	% P
1.	46,25	50,45	1,19	0,31	0,16
2.	74,30	18,50	1,81	0,60	0,03
3.	92,60	4,50	1,75	0,10	0,02

Die bei der Alkalischmelze entwickelten Mengen Wasserstoff setzten sich, wie erwartet, additiv aus den Mengen, die die einzelnen Bestandteile Si, Fe und Al entwickeln, zusammen. Aus den Versuchsergebnissen bei der Alkalischmelze von 45% Si enthaltendem Ferrosilicium und aus dem braunen Aussehen des Schmelzrückstandes war eindeutig zu entnehmen, daß das Eisen bei der Alkalischmelze in den dreiwertigen Zustand übergeht.



Es werden also pro g-Atom Fe 3 g-Atome Wasserstoff entwickelt. Beim Silicium sind es 4 und beim Aluminium 3 g-Atome Wasserstoff pro g-Atom Metall.

Aus den Analysenergebnissen läßt sich errechnen, wieviel Wasserstoff oder als Verbrennungsprodukt Wasser bei der Alkalischmelze der verschiedenen Ferrosiliciumsorten zu erwarten ist.

Berechnungsbeispiel 45%iges Ferrosilicium (Sorte 1): Als Wasserstoff entwickelnde Bestandteile wurden berücksichtigt: 46,25% Si, 50,45% Fe und 1,19% Al. Die stöchiometrisch errechneten Wasserstoffmengen wurden auf Wasser umgerechnet ($F = 8,9364$). Alles wurde auf 0,5000 g Ferrosilicium bezogen.

Si: 1,0000 g Si entwickeln 0,1437 g H.

In 0,5000 g Ferrosilicium sind $0,5 \cdot 0,4625 = 0,2312$ g Si enthalten.

Dieser Siliciummenge entsprechen $0,2312 \cdot 0,1437 = 0,0332$ g Wasserstoff.

Die Umrechnung auf Wasser ergibt $0,0332 \cdot 8,9364 = 0,2967$ g Wasser.

Fe: 1,0000 g Fe entwickeln 0,0541 g H.

In 0,5000 g Ferrosilicium sind $0,5 \cdot 0,5045 = 0,2522$ g Fe enthalten.

Dieser Eisenmenge entsprechen $0,2522 \cdot 0,0541 = 0,0136$ g Wasserstoff.

Die Umrechnung auf Wasser ergibt $0,0136 \cdot 8,9364 = 0,1219$ g Wasser.

Al: 1,0000 g Al entwickeln 0,11211 g H.

In 0,5000 g Ferrosilicium sind $0,5 \cdot 0,0119 = 0,00595$ g Al enthalten.

Dieser Aluminiummenge entsprechen $0,00595 \cdot 0,11212 = 0,000667$ g H.

Die Umrechnung auf Wasser ergibt $0,000667 \cdot 8,9364 = 0,0071$ g Wasser.

Die Addition ergibt 0,4257 g Wasser oder 0,0476 g Wasserstoff. Analoge Berechnungen wurden auch für die anderen Sorten ausgeführt:

Fesi-Sorte	Menge Fesi g	Menge entw. Wasserstoff g	Dieser H-Menge entspricht H ₂ O-Menge g
1.	0,5000	0,0476	0,4257
2.	0,5000	0,0594	0,5308
3.	0,5000	0,0687	0,6140

Je höher der Siliciumgehalt des Materials liegt, um so mehr Wasserstoff wird bei der Alkalischmelze frei. Das ist darauf zurückzuführen, daß pro g-Atom Silicium 1 g-Atom Wasserstoff mehr frei wird als pro g-Atom Eisen und daß das Atom-Gewicht des Eisens etwa doppelt so hoch ist wie das des Siliciums.

Unter Einhaltung der Vorsichtsmaßnahmen, langsames Aufheizen der Proben und Beimengen von Kieselsäure zur Verlangsamung der Reaktion, wurden die Alkalischmelzen der verschiedenen Ferrosiliciumsorten wiederholt durchgeführt und die erhaltenen Versuchsergebnisse mit den theoretisch errechneten verglichen:

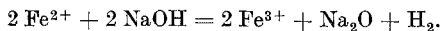
Fesi-Sorte	Menge Fesi g	Wasserstoff			Wasser		
		errechnet g	gefunden g		errechnet g	gefunden g	
1.	0,2000	0,01904	0,01869	0,01891	0,1702	0,1670	0,1690
			0,01880	0,01875		0,1680	0,1676
			0,01904	0,01877		0,1702	0,1678
	0,2500	0,02381	0,02421		0,2128	0,2164	
			0,02363			0,2112	
			0,02350			0,2100	
2.	0,1500	0,01781	0,01725	0,01761	0,1592	0,1542	0,1574
			0,01781	0,01750		0,1592	0,1564
			0,01788	0,01768		0,1598	0,1580
3.	0,1000	0,01373	0,01374	0,01371	0,1227	0,1228	0,1226
			0,01378	0,01371		0,1232	0,1226
			0,01380	0,01365		0,1234	0,1220
			0,01371			0,1226	

Da sich bei der Zersetzung von Siliciden durch Säuren teilweise Silane bilden, schien es nicht ausgeschlossen, daß sie auch bei der Alkalischmelze der Ferrosiliciumsorten entstehen. Silane reagieren allerdings mit schmelzendem Ätznatron unter Bildung von Silicat und Wasserstoff, sie könnten im vorliegenden Fall aber durch das übergeleitete Transportgas aus der Reaktionszone weggeführt werden, ohne mit dem Ätznatron reagiert zu haben. Deshalb wurde der Gasstrom auf Silane geprüft. Siliciumwasserstoffe lassen sich thermisch zersetzen. Man kann daher die Bestimmung ganz ähnlich wie die MARSHsche

Probe auf Arsenwasserstoff durchführen. Der Gasstrom wurde nach dem Verlassen des Reaktionsrohres zum Trocknen durch Magnesiumperchlorat geleitet und gelangte dann in ein Dreikugellohr aus Supremaxglas, das auf Dunkelrotglut erhitzt war. Silane müssen sich unter Abscheidung eines sicht- und wägbaren Metallspiegels zersetzen. Die Wasserstoffbestimmung wurde im Anschluß daran wie sonst durchgeführt. Alle 3 Ferrosiliciumsorten wurden in der Weise der Alkalischmelze unterworfen. Eine Gewichtszunahme des Dreikugellohres war nie feststellbar.

b) Versuche mit Eisen(II)-silicat.

Aus dem Ergebnis der Alkalischmelze von Ferrosilicium mit 46% Si und 50% Fe und aus dem rotbraunen Aussehen des Schmelzrückstandes war zu entnehmen, daß das Eisen dabei in den dreiwertigen Zustand übergeht. Wenn man also eine Substanz, die zweiwertiges Eisen enthält, der Alkalischmelze unterwirft, so sollte das Eisen auch hier unter Entwicklung von Wasserstoff in die dreiwertige Form übergehen.



Je g-Atom zweiwertigen Eisens sollte also 1 g-Atom Wasserstoff frei werden. Um die Richtigkeit dieser Annahme zu prüfen, wurden Alkalischmelzen von Ferrosilicat durchgeführt.

Aus dem Schmelzdiagramm FeO/SiO_2 ist ersichtlich, daß Fe_2SiO_4 die im Gesamtbereich beständigste Verbindung ist. In der Natur kommt sie als Fayalith in Mineralien vor. Nach W. PUKALL¹³ soll Eisenorthosilicat in Form von wenig lichtdurchlässigen grünlich graubraunen Kryställchen entstehen, wenn man FeO mit SiO_2 unter Ausschluß von Luft auf 950° erhitzt. Ferroorthosilicat enthält 71% FeO und 29% SiO_2 . Wir machten mit Einsätzen dieser Zusammensetzung Versuchsschmelzen in einem Kohletiegel im TAMMANN-Ofen. Als Ausgangsstoffe wurden gebraucht: Silbersand mit 99,5% SiO_2 und Walzzunder mit 61,8% FeO und 33,7% Fe_2O_3 . Da die Schmelze in stark reduzierender Atmosphäre gemacht wurde, war anzunehmen, daß das gesamte Eisen zur zweiwertigen Stufe reduziert würde. Der Gesamteisengehalt des Walzzunders entspricht dann 92,1% FeO .

1. Versuch: 58 g Silbersand und 156 g Walzzunder wurden im Graphittiegel gut durchgemischt und im TAMMANN-Ofen langsam bis auf 1300°C erhitzt. Bei dieser Temperatur war die Masse sehr dünnflüssig und ganz in Wallung. Die Schmelze wurde kurze Zeit bei der Temperatur gehalten und dann im Tiegel erkalten gelassen.

2. Versuch: 87 g Silbersand und 234 g Walzzunder wurden in der gleichen Weise wie beim 1. Versuch zusammengeschmolzen. Die glühende Schmelze wurde dann in einer Kupferkokille abgeschreckt. Die Masse

hatte im Bruch strahlig in Richtung der fortschreitenden Abkühlung angeordnete Krystallbildungen.

Um die bei der Alkalischmelze dieses Materials im Stickstoffstrom zu erwartenden Mengen Wasserstoff bzw. Wasser errechnen zu können, war eine Analyse der erschmolzenen Ferrosilicate nötig.

Fayalith gehört zu den durch Säuren nicht zersetzbaren Silicaten. Um den Kieselsäuregehalt bestimmen zu können, wurden 0,5000 g mit einem Gemisch von Na-K-Carbonat und Na_2O_2 aufgeschlossen, die Kieselsäure abgeschieden und gravimetrisch bestimmt. Im Filtrat wurde das insgesamt vorliegende Eisen nach ZIMMERMANN-REINHARDT durch Titration mit 0,1 n KMnO_4 -Lösung ermittelt. Zur Bestimmung des zweiwertigen Eisens wurden 0,5000 g Ferrosilicat im Kohlen-säurestrom mit Salzsäure unter Zusatz von etwas Flußsäure gelöst und dann mit 0,1 n KMnO_4 -Lösung titriert.

Die Analysen führten zu folgenden Zahlenwerten:

	% SiO_2	% FeO	% Fe_2O_3
1. Versuch . . .	31,2	65,1	3,3
2. Versuch . . .	30,4	64,6	4,44

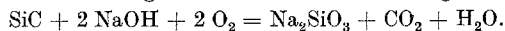
Der Gehalt an Gesamteisen lag etwas höher als derjenige an zweiwertigem. Es war also doch noch etwas Fe_2O_3 enthalten. Proben der Ferrosilicate wurden in der gleichen Weise der Alkalischmelze unterworfen, wie es zuvor mit den Ferrosiliciumproben geschehen war. In der nachstehenden Zahlentafel sind die errechneten und die gefundenen Werte für Wasserstoff bzw. Wasser einander gegenübergestellt.

	Ferrosilicat g	Wasserstoff		Wasser	
		errechnet g	gefunden g	errechnet g	gefunden g
1. Vers.	1,0000	0,00913	0,00933	0,0816	0,0834
	2,0000	0,01826	0,01819	0,1632	0,1626
2. Vers.	1,0000	0,00905	0,00873	0,0809	0,0780
	2,0000	0,01810	0,01682	0,1618	0,1504

Wie zu ersehen, stimmen die Ergebnisse befriedigend überein.

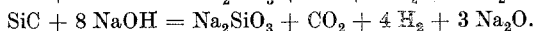
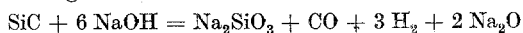
c) Versuche mit Siliciumcarbid.

Carborundum setzt sich mit schmelzendem Ätznatron bei Rotglut und Luftzutritt unter Bildung von Alkalisilicat nach folgender Gleichung um:



Wenn aber die Reaktion im Stickstoffstrom bei Abwesenheit von Sauerstoff vor sich geht, verläuft sie anders. In der Literatur sind keine Angaben über diesen Reaktionsverlauf zu finden.

Wir prüften deshalb zunächst auf die durch die folgenden 2 Gleichungen angedeuteten Möglichkeiten:



Darnach sollten also nebeneinander Wasserstoff und CO oder CO₂ entstehen. Feinst gepulvertes reines Siliciumcarbid wurde der Alkalischmelze im Stickstoffstrom unterworfen. Auf Wasserstoff wurde in der gleichen Weise geprüft wie bei den Alkalischmelzen der Ferrosiliciumsorten. Erst bei höherer Temperatur, etwa 700° C, waren größere Mengen Wasser als Verbrennungsprodukt des Reaktionswasserstoffs zu bemerken. Die erhaltenen Werte waren auch bei einer Schmelztemperatur von 800° C nicht reproduzierbar. Das eingesetzte Siliciumcarbid war niemals völlig zersetzt, auch nach 3stündigem Schmelzen waren noch größere Mengen in unzersetzter Form im Rückstand.

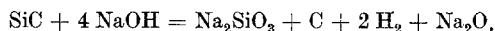
Zur Prüfung auf CO₂ und CO wurden die entweichenden Reaktionsgase nach Trocknung durch ein Natronkalkrohr und im Anschluß daran über auf 300° C erhitztes Kupferoxyd geleitet. Wasserstoff und eventuell vorhandenes Kohlenmonoxyd sollten hier verbrennen. Zur Prüfung auf die Verbrennungsprodukte waren in üblicher Weise Wägoröhrchen mit Magnesiumperchlorat und Natronkalk angeschlossen. Bei der Durchführung der Alkalischmelzen war in keinem der beiden Natronkalkrohre eine Gewichtszunahme festzustellen. Es war also weder CO noch CO₂ im Gasstrom enthalten. Die Alkalischmelzen wurden jeweils etwa 2 Std oder noch länger bei der Schmelztemperatur belassen.

Die Ergebnisse der Schmelzen sind in nachstehender Tabelle zusammengefaßt:

SiC g	Schmelztemperatur ° C	Reaktionswasserstoff g	Wasser g
1,0000	810	0,03 124	0,2792
1,0000	810	0,02 694	0,2408
1,0000	800	0,02 061	0,1842
1,0000	800	0,02 240	0,2002
1,0000	780	0,03 500	0,3128
1,0000	770	0,02 443	0,2184
1,0000	770	0,02 096	0,1876
1,0000	760	0,01 962	0,1754
1,0000	750	0,01 620	0,1448
1,0000	700	0,00 241	0,0216
0,5000	800	0,01 804	0,1612
0,5000	700	0,00 839	0,0750
0,5000	650	0,00 192	0,0172
0,5000	600	0,00 125	0,0112
0,5000	550	0,00 089	0,0080

Es ist auffallend, daß die Mengen Wasserstoff und Wasser auch bei gleicher Schmelzdauer und -temperatur so stark variierten. Das oberflächlich angegriffene Siliciumcarbid überzog sich wahrscheinlich mit einer Kieselsäureschicht, die vor weiterem Angriff schützte. Eine wesentliche Steigerung der Schmelztemperatur war mit Rücksicht auf das Silbergerät nicht möglich.

Da weder Kohlenmonoxyd noch Kohlendioxyd in wägbaren Mengen als Reaktionsprodukte festgestellt werden konnten, lag die Vermutung nahe, daß Siliciumcarbid in der Alkalischmelze unter Rücklassung von elementarem Kohlenstoff (Graphit) reagiert, etwa nach folgender Gleichung:



Um das zu prüfen, bestimmte man die nach obiger Gleichung zu erwartenden Reaktionsprodukte quantitativ und zwar:

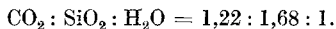
1. den Wasserstoff wie auch bisher durch Verbrennung über CuO und Wägung des Wassers;

2. die Kieselsäure der Schmelze, indem man Silberhülle und -schiffchen mit Wasser von der Schmelzmasse befreite, vom ungelösten Rückstand abfiltrierte, die wäßrige Lösung, die Kieselsäure als Alkalisilicat enthielt, ansäuerte und die Kieselsäure in bekannter Art abschied und zur Wägung brachte;

3. den freien Kohlenstoff, indem man nach dem Aufnehmen der Schmelze mit Wasser den noch ungelösten Teil über ausgeglühtem Asbest abfiltrierte, wusch und trocknete. Im Rückstand wurde dann die Kohlenstoffbestimmung durch Verbrennen im Sauerstoffstrom bei 750—800° C vorgenommen.

SiC g	Schmelz- temperatur ° C	Wasserstoff g	Wasser g	Schmelzrückstand	
				SiO ₂ g	CO ₂ g
1,0000	780	0,02363	0,2112	0,7984	0,0180
1,0000	810	0,02840	0,2538	1,1298	0,0224
1,0000	820	0,03574	0,3194	0,8282	0,1082
1,0000	820	0,02141	0,1914	0,7726	0,0090

Die gefundenen Werte für Wasser, Kieselsäure und Kohlensäure entsprechen auch nicht annähernd den nach der Gleichung zu erwartenden Mengenverhältnissen:



Demnach lag die Annahme nahe, daß außer Wasserstoff auch Kohlenwasserstoffe bei der Alkalischmelze des Siliciumcarbids gebildet werden. Um auch diese erfassen zu können, wurde der Gasstrom über Kupferoxyd geleitet, das in einem Quarzrohr auf etwa 600° C erhitzt war. Die Verbrennungsprodukte Wasser und Kohlensäure wurden hintereinander im Wägeröhrchen aufgefangen. Nachdem festgestellt war, daß die Wassermenge danach merklich höher lag und auch Kohlensäure entstanden war, wurde der Gasstrom zur fraktionierten Verbrennung 2 mal über Kupferoxyd geleitet, um eine Trennung von Wasserstoff und Kohlenwasserstoff herbeizuführen. Das erste Rohr war auf 280—300° C temperiert und mit einem Trocknungsöhrchen verbunden. Daran schloß

sich das zweite Rohr an, das etwa 700° C heiß war und zu einem Trocknungsröhrchen und dann zu einem Natronkalkröhrchen führte.

Die Versuchsergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengefaßt:

	SiC g	Schmelz- tempe- ratur ° C	Wasser- stoff g	Wasser g	Verbrennung der KW			Schmelzrückstand	
					Wasser g	CO ₂ g	G : H	SiO ₂ g	CO ₂ g
1.	1,0000	810		0,4220		0,3690		0,8056	0,0060
2.	1,0000	800	0,02 846	0,2544	0,5418	0,6728	1 : 4,04	0,5068	0,0100
3.	1,0000	780	0,02 005	0,1792	0,3700	0,4546	1 : 4,05	0,5650	0,0058
4.	1,0000	740	0,00 877	0,0784	0,2540	0,3086	1 : 4,00	0,8656	0,0272
5.	1,0000	690	0,00 597	0,0534	0,1994	0,2422	1 : 3,98	1,0738	0,0046

Die Verbrennung der Kohlenwasserstoffe ergab das Verhältnis C : H = 1 : 4. Die bei der Schmelze durch Aufschluß entstandene Menge Kieselsäure steht zu der Gesamtmenge des durch Verbrennung gebildeten Wassers (aus Wasserstoff und Kohlenwasserstoff) annähernd im erwarteten Verhältnis SiO₂ : H₂O = 1,68 : 1. Ganz exakt ist dieses Verhältnis allerdings nicht, was wohl darauf zurückgeführt werden kann, daß das Silberrohr auch von außen stark durch Schmelze verklebt war. Es blieb Schmelze an der Innenwandung des Pythagorasrohres hängen oder aber es kam Pythagorasmasse mit zur analysierten Schmelze. Der Gehalt des Schmelzrückstandes an freiem Kohlenstoff war sehr gering und stand in keinem konstanten Verhältnis zu den übrigen Reaktionsprodukten.

d) Versuche mit Graphit.

In Analogie zur Reaktionsweise des nächsthöheren Homologen, des Siliciums, ist eine Reaktion zwischen Graphit und schmelzendem Ätznatron in folgender Weise denkbar:



F. HABER und L. BRUNNER¹⁴ stellten fest, daß sich Holzkohle in siedender Natronlauge unter Wasserstoffentwicklung, aber ohne Bildung von Kohlenoxyd löst. C. LIEBENOW und L. STRASSER¹⁵ berichten, daß Kohle in geschmolzenem Ätzkali immer unter Bildung von Kaliumcarbonat gelöst wurde. In GMELINS Handbuch¹⁶ ist angeführt, daß bei anodischer Oxydation von Kohleelektroden in alkalischen Flüssigkeiten Mellithsäure und ähnliche Verbindungen entstehen.

Bei der Alkalischmelze von Graphit bei höherer Temperatur wurde eine beträchtliche Menge Reaktionswasserstoff gefunden. Die Reaktion setzte erst oberhalb von 700° C in größerem Umfang ein. Zur Durchführung der Alkalischmelzen diente Graphit mit 98,4% Kohlenstoff. Die Schmelzen wurden 4 Std lang auf 800° C gehalten.

Der Reaktionswasserstoff wurde bestimmt und der Schmelzrückstand auf seinen Gehalt an unzersetztem Kohlenstoff untersucht. Beim Aufnehmen der Schmelze mit heißem Wasser färbte sich das Silbergerät braun, was sich mit Salzsäure aber wieder beseitigen ließ. Bei einem Versuch wurde das Reaktionsgas fraktioniert verbrannt, um auf Kohlenwasserstoffe zu prüfen:

Graphit (rein) g	Wasserstoff g	Wasser g	C im Rückstand g	Menge C dem H entsprechend g
0,2460	0,02558	0,2286	0,1366	0,0740
0,1280	0,01013	0,0906	0,0609	0,0609

Kohlenwasserstoffe wurden in dem Gasstrom nicht in nennenswertem Umfang gefunden. Auch fielen Prüfungen auf Kohlenmonoxyd und Kohlendioxyd negativ aus. Von weiteren Untersuchungen wurde abgesehen, weil das Silbergerät bei der Alkalischmelze von Graphit stark angegriffen wurde.

e) Versuche mit Oxyden.

Im Hinblick auf die Anwendung der Alkalischmelze zur Analyse von Ferrosiliciumschlacken interessierte das Verhalten folgender Oxyde: SiO_2 , Al_2O_3 , CaO und MnO .

Die ersten vier Oxyde reagieren mit schmelzendem Ätznatron in der benutzten Versuchsanordnung ohne bemerkbaren Effekt. Wie auch nicht anders zu erwarten war, wurde kein Wasserstoff als Reaktionsprodukt festgestellt. Mangan(II)-oxyd ist verhältnismäßig leicht oxydierbar. Nach der Feststellung, daß Eisen bei der Alkalischmelze bis zur dreiwertigen Stufe oxydiert wird, lag es auf der Hand, auch MnO auf seine Reaktionsfähigkeit mit Natriumhydroxyd in der Schmelze zu untersuchen. C. BOSWELL und J. V. DICKSON¹⁷ berichten, daß Salze niederer Oxydationsstufen beim Schmelzen mit NaOH unter Entwicklung von Wasserstoff oxydiert werden. Eine Reaktion des Mangan(II)-oxyds ist unter Bildung von Manganit denkbar:



Bei der Durchführung der Schmelze wurde das anfänglich graugrün gefärbte MnO teilweise dunkelbraun. Wasserstoff wurde in der üblichen Bestimmungsart in geringen Mengen gefunden.

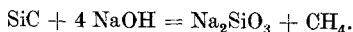
MnO g	Schmelz- temperatur °C	Schmelz- dauer Std	Wasserstoff g	Wasser g	H ₂ O bei quant. Umsatz g
0,5000	800	3	0,00288	0,0258	0,1270
0,5000	550	1½	0,00022	0,0020	0,1270

3. Diskussion der Ergebnisse.

Bei der Alkalischmelze der Ferrosiliciumsorten mit 45, 75 und 90% Si wurden die zu erwartenden Mengen Wasserstoff gefunden. Bereits bei einer Reaktionstemperatur von 550° C und einer Schmelzdauer von 1 ½ Std wurde eine quantitative Zersetzung des Materials erzielt, auch bei der nur 45% Si enthaltenden Sorte, die am langsamsten von Alkali angegriffen wird. Die Werte stimmten gut überein. Die Abweichungen von den theoretisch errechneten Mengen Wasserstoff betrugen nicht mehr als 3%.

Durch die Alkalischmelze von Eisen(II)-silicat wurde die Feststellung erhärtet, daß das Eisen zur dreiwertigen Stufe oxydiert und die entsprechende Wasserstoffmenge in Freiheit gesetzt wird.

Die Alkalischmelze von Siliciumcarbid erbrachte das Ergebnis, daß bei Schmelztemperaturen oberhalb 700° C Wasserstoff und Methan entwickelt werden. Teilweise verläuft die Reaktion nach folgender Gleichung:

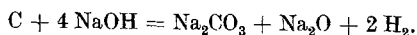


Das ist nicht so sehr erstaunlich, da man SiC formell als Methan-derivat auffassen kann. Die Carbide, die man auch noch als Substitutionsprodukte des Methans ansehen kann, Be_2C und Al_4C_3 liefern bereits bei der einfachen Hydrolyse Methan.

Ein Teil des Siliciumcarbids reagiert direkt unter Wasserstoffentwicklung.



Bei der Alkalischmelze von Graphit wurde bei entsprechend hoher Schmelztemperatur oberhalb 700° C auch eine Entwicklung von Wasserstoff beobachtet.



Die Versuchsergebnisse deuten daraufhin, daß pro g-Atom Kohlenstoff weniger als 4 g-Atome Wasserstoff entwickelt werden, d. h. die Reaktion verläuft nicht allein im Sinne dieser Gleichung, sondern es bilden sich möglicherweise noch Graphitoxyd und Mellithsäure. Auf diese Reaktion zwischen Kohlenstoff und Ätznatron ist es zurückzuführen, daß im wasserunlöslichen Teil des Schmelzrückstandes von Siliciumcarbid weniger Kohlenstoff als erwartet gefunden wurde. Auch Mangan(II)-oxyd wird bei der Alkalihydroxydschmelze teilweise oxydiert.

Für die Anwendung der Alkalischmelze auf die Bestimmung der metallischen Bestandteile in Gemischen von Eisensiliciden, Kieselsäure und Siliciumcarbid, die auch freien Kohlenstoff und ganz geringe Mengen von Mangan(II)-oxyd enthalten können, ist es wichtig festzustellen, daß *Siliciumcarbid, Graphit und MnO bei Einhaltung einer*

Schmelztemperatur von 550° C und einer Schmelzdauer von höchstens 1½ Std keine störenden Wasserstoffmengen entwickeln. Durch Herstellung von Gemischen bekannter Zusammensetzung dieser 3 Substanzen mit Ferrosilicium und Kieselsäure wurde festgestellt, daß gegenüber den Schmelzen mit reinem Ferrosilicium keine wesentlichen Schwankungen auftraten. Die Abweichungen vom theoretisch errechneten Wert blieben innerhalb der Fehlergrenzen.

4. Spezieller Teil.

A. Ferrosiliciumschläcken.

Die Schläcken, die sich bei der Ferrosiliciumherstellung auf dem Metallbad ansammeln, bilden ziemlich harte aber spröde graugefärbte Brocken, die teilweise gut erkennbare metallische Einschlüsse enthalten. Die metallischen Anteile wurden bei der Aufbereitung der Proben möglichst weitgehend entfernt und das restliche Material fein gepulvert.

Auch in feinstgepulvertem Zustand sind diese Schläcken sehr resistent gegen den Einfluß irgendwelcher Chemikalien. Bei der Behandlung mit Säuren, Alkalihydroxydlösungen und sauren Aufschlußmitteln verblieben immer mehr oder weniger umfangreiche ungelöste Rückstände. Nur Natriumperoxyd führte zur vollständigen Zersetzung.

Die Schläcken bestehen zum größten Teil aus den Oxyden Al_2O_3 , CaO und SiO_2 . Diese sind als Verunreinigungen in den Ausgangsmaterialien enthalten oder bilden sich an der Oberfläche durch Oxydation (SiO_2). Von den Elektroden löst sich etwas Kohlenstoff und sammelt sich auch in der Schläcke an. Bei der Abscheidung der Schläcken werden metallische Anteile mitgeführt und bleiben fein verteilt in der Schläckenmasse enthalten. In ganz untergeordneten Mengen sind noch MnO und MgO enthalten. Es sind also 3 Arten von Bestandteilen zu unterscheiden, Oxyde, Carbide und Metalle.

B. Die übliche Analyse der Schläcken.

In Anlehnung an die Vorschriften, die das Handbuch für das Eisenhüttenlaboratorium für die Analysen von Schläcken gibt, wurden die Bestimmungen folgender Bestandteile ausgeführt: Gesamt-Silicium als SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , FeO , MnO und TiO_2 .

Nach dem Aufschluß mit Natriumperoxyd wurde Kieselsäure als solche abgeschieden und durch Abrauchen mit Flußsäure und etwas Schwefelsäure auf ihre Reinheit geprüft. Eisen und Mangan wurden zusammen als Hydroxyde abgeschieden und mit 0,01 n KMnO_4 -Lösung titriert. Aluminium wurde nach sorgfältiger Abtrennung des Eisens in essigsaurer Lösung als Aluminiumphosphat gefällt und gewogen. Der geglühte und gewogene Phosphatniederschlag wurde nach einem Alkalicarbonataufschluß mit Wasserstoffperoxyd colorimetrisch auf

Titan geprüft. Calcium wurde als Oxalat gefällt und dann mit 0,1 n KMnO_4 -Lösung titriert. Im Filtrat der Calciumfällung wurde das Magnesium als Ammoniummagnesiumphosphat gefällt, zu $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ verglüht und gewogen. Zur Bestimmung des Gesamtkohlenstoffgehaltes wurde eine Probe unter Zusatz von PbO_2 im Sauerstoffstrom bei 1150—1200° C verbrannt.

Soweit entsprach die Durchführung der Analysen den allgemein üblichen Methoden. Wenn man alle Bestandteile als Oxyde der niederen Oxydationsstufe in Rechnung stellt und außerdem annimmt, daß der Kohlenstoff in elementarer Form als Graphit vorliegt, so kommen bei der Addition der Prozentgehalte Summen heraus, die mehr oder weniger weit über 100 liegen.

C. Die Durchführung der Alkalihydroxydschmelze.

Um die Bestandteile in ihrer wahren Bindungsform anführen zu können, wurden mit den Ferrosiliciumschlacken Alkalischmelzen durchgeführt unter Einhaltung einer maximalen Schmelztemperatur von 550° C und einer Schmelzdauer von 1½ Std, von dem Augenblick an gerechnet, in dem die Schmelztemperatur von 550° C erreicht war. Aus der Menge entwickelten Wasserstoffs bzw. Wassers konnte der Gehalt der Schlacke an Ferrosilicium errechnet werden. Es wurde dabei die berechnete Annahme gemacht, daß die metallischen Bestandteile in dem gleichen Verhältnis zueinander, in dem sie in dem Metallbad vorlagen, auch in den Schlacken enthalten sind. Wie auf Seite 165 festgestellt wurde, wird aus der Gewichtseinheit Ferrosilicium bei der Alkalischmelze um so mehr Wasserstoff entwickelt, je mehr Silicium das Material enthält.

	% Si	Menge Fesi g	Wasserstoff g	Wasser g
1.	46,25	1,0000	0,09527	0,8514
2.	74,30	1,0000	0,11880	1,0616
3.	92,60	1,0000	0,13741	1,2280

Streng genommen müßte man bei Durchführung der Schlackenanalysen wissen, welche Zusammensetzung das Metall hat, über dem die Schlacke entstand. Praktisch schwankt aber die Zusammensetzung des Ferrosiliciums nicht sehr stark. Es genügt also zu wissen, um welche Ferrosiliciumsorte es sich handelte, mit 45, 75 oder 90% Si. Die bei der Alkalischmelze erhaltenen Wassermengen entsprechen den metallischen Anteilen, die bei der Aufstellung der Analysenergebnisse berücksichtigt und von Oxyden in Abzug gebracht wurden.

Die Alkalischmelzen der verschiedenen Ferrosiliciumschlacken führten zu folgenden Ergebnissen:

	% Si im Metall ca	Fesi-Schlacke g	Wasserstoff g	Wasser g	Fesi-Gehalt der Schlacke %
1.	45	1,0000	0,00613	0,0548	6,43
	45	1,0000	0,00622	0,0556	
	45	1,0000	0,00611	0,0546	
2.	75	1,0000	0,00351	0,0314	2,94
	75	1,0000	0,00349	0,0312	
	75	1,0000	0,00346	0,0308	
3.	45	1,0000	0,00255	0,0228	2,75
	45	1,0000	0,00261	0,0234	
	45	1,0000	0,00264	0,0236	
4.	75	1,0000	0,00741	0,0662	6,25
	75	1,0000	0,00774	0,0668	
	75	1,0000	0,00741	0,0662	
5.	45	1,0000	0,04176	0,3732	46,12
	45	1,0000	0,04171	0,3728	
	45	1,0000	0,04176	0,3732	

Bei der Errechnung der Prozentgehalte des Ferrosiliciums wurden die in der Tabelle (S. 174) zusammengestellten Werte zugrunde gelegt. Sie geben die Beziehung von der gefundenen Wassermenge zur Ferrosiliciummenge.

Berechnungsbeispiel (Schlacke 1):

Für Ferrosilicium mit ca. 45% Si (Sorte 1) gilt folgende Beziehung.

1,0000 g Ferrosilicium entsprechen 0,8514 g Wasser. Daraus folgt:

0,0548 g Wasser entsprechen $0,0548 : 0,8514 = 0,0643$ g Ferrosilicium.

Bei einer Einwaage von 1,0000 g Schlacke sind das 6,43% Ferrosilicium.

Die 5. Schlackenprobe, die aus einem anderen Herstellungsprozeß stammte als die anderen vier, enthielt sehr viel metallische Anteile in feinsten Verteilung. Es war hierbei möglich, auch eine Probe des erschmolzenen Metalls zu erhalten. Dieses wurde auch analysiert und der Alkalischmelze im Stickstoffstrom unterworfen.

Die Analyse des 45%igen Ferrosiliciums (5) ergab:

Si: 44,0% Fe: 49,9% Al: 0,32%.

Ergebnisse der Alkalischmelze:

	Fesi g	Wasserstoff		Wasser	
		gefunden g	errechnet g	gefunden g	errechnet g
5.	0,2000	0,01788	0,01810	0,1598	0,1618
	0,2000	0,01819		0,1622	
	0,2000	0,01792		0,1602	

Die so erhaltenen Werte für das Verhältnis der Wasser- und Ferrosiliciummengen zueinander wurden bei der Errechnung des Anteils an metallischen Stoffen in der 5. Schlacke zugrunde gelegt.

Die Möglichkeit einer Wasserstoffentwicklung infolge Oxydation etwa vorhandenen zweiwertigen Eisens zur dreiwertigen Stufe brauchte nicht berücksichtigt zu werden. Der analytische gefundene Gehalt an Eisen war etwa gleich demjenigen, der dem Anteil an den metallischen Bestandteilen entsprach. Man kann also sagen, daß das gesamte Eisen als Metall vorliegt. Das Vorhandensein von Ferrosilicat ist auch schon deshalb unwahrscheinlich, weil die Kieselsäure durch die in den meisten Ferrosiliciumschlacken in großem Überschuß vorhandenen stärker basischen Oxyde CaO und Al_2O_3 gebunden ist.

D. Die Bestimmung des Siliciumcarbids in den Schlacken.

Wie sich herausstellte, liegt nicht der gesamte Kohlenstoff in freier Form vor. Bei der Verbrennung im Sauerstoffstrom unter Zusatz von PbO_2 wurde die Gesamtmenge des überhaupt enthaltenen Kohlenstoffs bestimmt. Durch Verbrennung bei 750°C ohne Zuschlag wurde der Gehalt an freiem, ungebundenem Kohlenstoff ermittelt. Als Bindungsform des als Differenz der Kohlenstoffbestimmungen erhaltenen gebundenen Kohlenstoffs kommt nur das Siliciumcarbid in Frage. An Eisen ist kaum mehr in den Schlacken enthalten, als ihrem Gehalt an Ferrosilicium entspricht. Calcium- und Aluminiumcarbid müßten beim Versetzen mit Wasser Acetylen bzw. Methan entwickeln. Das war aber nicht zu beobachten. Der ermittelte gebundene Kohlenstoff wurde als Siliciumcarbid in Rechnung gestellt.

E. Zusammenstellung der Analysenergebnisse.

Wie unter B. (S. 173) ausgeführt, wurden die Schlackenproben analysiert.

Die Auswertung führte zu folgenden Ergebnissen:

%	1	2	3	4	5
Gesamt- SiO_2	39,80	31,90	35,50	69,10	87,52
Al_2O_3	39,70	47,20	44,80	22,60	6,85
CaO	20,60	22,30	17,15	17,15	4,60
MgO	1,15	0,50	0,13	0,37	Spur
FeO	4,06	0,64	2,39	2,35	32,50
MnO	0,20	0,07	0,13	0,07	0,15
TiO_2	Spur	Spur	Spur	0	0
Gesamt-C	2,80	1,04	5,81	11,05	3,28
Summe	108,31	103,65	104,91	122,76	134,90

Die Korrektur dieser Werte erfolgte nach dem unter *C.* und *D.* ausgeführten Prinzip. Der Teil der insgesamt gefundenen Kieselsäure, der dem ermittelten Ferrosiliciumgehalt entsprach, wurde auf metallisches Silicium umgerechnet. Das gesamte, analytisch gefundene Eisen wurde als metallisch vorliegend angerechnet. Die dem Gehalt an gebundenem Kohlenstoff entsprechende Menge Silicium wurde von der Gesamtkieselsäure abgezogen.

Umrechnungsbeispiel Schlacke 1:

Schlacke 1 enthält 6,43% Ferrosilicium, welches aus ca. 45% Si und 51% Fe besteht. Außerdem sind 1,80% als Siliciumcarbid gebundener Kohlenstoff enthalten.

6,43% Ferrosilicium entsprechen 2,90% Si.

1,80% Kohlenstoff entsprechen 4,17% Si.

(Umrechnungsfaktor: $\text{Si}_{\text{gesucht}}/\text{C}_{\text{gefunden}} \text{ F} = 2,336$.)

Nach Umrechnung der insgesamt gefundenen Menge SiO_2 auf Si ($\text{F} = 0,4672$) werden die obigen beiden Siliciumwerte abgezogen und der Rest auf SiO_2 umgerechnet.

(Umrechnungsfaktor: $\text{SiO}_2_{\text{gesucht}}/\text{Si}_{\text{gefunden}} \text{ F} = 2,140$.)

39,8% SiO_2 entsprechen 18,60% Si

abziehen 7,07% Si

Rest . . . 11,53% Si.

Diesen 11,53% Si entsprechen 24,70% SiO_2 .

In der gleichen Art wurden bei allen 5 Schlackenproben die metallischen und carbidischen Bestandteile errechnet. Daraus folgen als endgültige Analysenergebnisse:

%	1	2	3	4	5
Al_2O_3	39,70	47,20	44,80	22,60	6,85
CaO	20,60	22,30	17,15	17,15	4,60
MgO	1,15	0,50	0,13	0,37	Spur
MnO	0,20	0,07	0,13	0,07	0,15
TiO_2	Spur	Spur	Spur	0	0
SiO_2	24,70	22,80	26,60	25,40	34,21
Fe (Fesi)	3,14	0,49	1,86	1,83	25,30
Si (Fesi)	2,90	2,20	1,25	4,70	20,29
C (SiC)	1,80	0,91	1,29	6,80	2,05
Si (SiC)	4,17	2,11	3,05	15,80	4,75
Freier C	1,00	0,13	3,25	4,25	1,23
Summe	99,36	98,71	99,51	98,97	99,43

Die Tatsache, daß die Summen der Prozentgehalte etwas unter 100 bleiben, stellt einen Beweis dafür dar, daß in den Schlacken enthaltenen Komponenten ihrer wahren Bindungsform entsprechend eingesetzt sind.

Die Schlackenproben 1—4 enthalten einen Überschuß an basischen Oxyden. Während sie kompakte, feste Steine bilden, besteht Probe 5

aus einer leichteren, porösen, stark zergliederten Masse. Die darin enthaltenen basischen Oxyde reichen bei weitem nicht aus, die Kieselsäure zu binden. Probe 5 ist also im Gegensatz zu den anderen eine saure Schlacke.

Zusammenfassung.

Die analytische Bestimmung metallischer Bestandteile in Mischungen, die metallisches Silicium, Siliciumcarbid und Kieselsäure nebeneinander enthalten, wurde durch die Entwicklung eines neuen Verfahrens möglich. Der bei der Alkalihydroxydschmelze im inerten Gasstrom durch Reaktion der metallischen Anteile freiwerdende Wasserstoff wurde durch Verbrennung bestimmt und ließ einen Rückschluß auf den Gehalt der Analysensubstanz an metallischen Bestandteilen zu.

Störend beeinflußt wird diese Methode durch leicht oxydierbare Oxyde und Salze, z. B. die des zweiwertigen Eisens. Graphit und Siliciumcarbid in der Analysensubstanz wirken nur störend ein, wenn die Temperatur der Alkalischmelze über 550°C gesteigert wird. Sie entwickeln dann auch Wasserstoff und Siliciumcarbid außerdem Methan. 550°C und $1\frac{1}{2}$ Std Schmelzdauer sind die geeigneten Bedingungen für die Bestimmung metallischer Stoffe, bei welchen sich auch Eisensilicide quantitativ zersetzen.

Das Alkalischmelzverfahren ist für folgende Trennungen zu empfehlen: Si—SiO_2 , $\text{Al—Al}_2\text{O}_3$, $\text{Fe—Fe}_2\text{O}_3$ oder $\text{FeO—Fe}_2\text{O}_3$. Wenn mehrere oxydierbare Stoffe in der Substanz enthalten sind, darf entweder nur einer seiner Konzentration nach unbekannt sein oder es muß etwas über das Verhältnis der Wasserstoff entwickelnden Bestandteile zueinander bekannt sein.

Angewandt wurde das Verfahren auf die Analyse von Ferrosiliciumschlacken. Der Gehalt an Siliciumcarbid in diesen Schlacken wurde durch Bestimmung des gebundenen Kohlenstoffs indirekt ermittelt. Die Differenz von Gesamt-Silicium wurde als Kieselsäure eingesetzt. So wurde es möglich Eisensilicide, Siliciumcarbid und Kieselsäure, die in Ferrosiliciumschlacken nebeneinander vorkommen, analytisch genau zu trennen.

Literatur.

- ¹ VIGOUROUX: Chem. Zbl. **1895**, I, 811. — ² SPIELMANN, P. E.: Chem. Zbl. **1905**, II, 571. — ³ BRITZKE, E.: Chem. Ztg **33**, 1098 (1909). — ⁴ LIMMER, F.: Chem. Ztg **32**, 42 (1908); vgl. diese Z. **48**, 118 (1909). — ⁵ STADELER, A.: Arch. f. Eisenhüttenw. **4**, 1 (1930); vgl. diese Z. **85**, 304 (1931). — ⁶ ROY MOTT, W.: Chem. Ztg **32**, 43 (1908). — ⁷ Analyse der Metalle I, Schiedsverfahren, S. 307. Springer-Verlag 1949. — ⁸ BORNTÄGER, H.: Diese Z. **38**, 350 (1899). — ⁹ NEUMANN, B.: Chem. Ztg **24**, 869, 888 (1900); vgl. diese Z. **40**, 119 (1901). — ¹⁰ PHILLIPS, M.: Angew. Chem. **18**, 1969 (1905). — ¹¹ LE BLANC, M., u. O. WEYL: Ber. dtsch. chem. Ges. **45**, 2300

(1913). — ¹² FISCHER, F., u. E. BAERWIND: Z. anorg. Chem. **97**, 57 (1916). — ¹³ PUKALL, W.: Silicat-Z. **2**, 75 (1914). — ¹⁴ HABER, F., u. L. BRUNNER: Z. Elektrochem. **10**, 697 (1904). — ¹⁵ LIEBENOW, C., u. L. STRASSER: Z. Elektrochem. **3**, 353 (1897). — ¹⁶ GMELIN-Handbuch: 7. Aufl. I, S. 526 (1911). — ¹⁷ BOSWELL, C., u. J. V. DICKSON: J. Amer. Chem. Soc. **40**, 1773 (1918). — ¹⁸ SEIBERT, H.: Chem. Ztg **55**, 117 (1931).

Prof. Dr. Robert SCHWARZ, Aachen, Templergraben 57.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg.

Über die photometrische Chrombestimmung in Wolframstählen.

Von
E. ASMUS.

Mit 5 Textabbildungen.

(Eingegangen am 17. Januar 1952.)

Es fehlt nicht an zuverlässigen gravimetrischen und titrimetrischen Chrombestimmungsverfahren. Trotzdem setzen sich optische, vor allem photometrische Bestimmungsmethoden wegen ihrer Bequemlichkeit und Schnelligkeit immer mehr durch und verdrängen die klassischen Verfahren zusehends.

Die optische Chrombestimmung in Stählen weist jedoch noch gewisse Mängel auf. Die bekanntesten Verfahren dürften von H. PINSLS¹ stammen. Nach der einen, sehr allgemein ausgearbeiteten Vorschrift können auch Wolframstähle untersucht werden, jedoch ist das Verfahren recht umständlich. Unter anderem bedingt die erforderliche Filtration der Lösung nicht nur eine Verzögerung, sondern bedeutet auch eine Fehlerquelle, da die Papierfilter eine gleichbleibende Qualität aufweisen müssen und stets die gleiche Vorbehandlung mit Natronlauge erfordern.

K. DIETRICH² hat die Chrombestimmung in Stählen wesentlich vereinfacht. Er löst den Stahl in Königswasser und oxydiert das Chrom mit Perchlorsäure. Seine Methode, die für Gehalte von 0,2—2% Cr ausgearbeitet ist, liefert in kürzester Zeit sehr gute Ergebnisse, versagt aber wegen der Verwendung des Königswassers bei Wolframstählen. Es entsteht in diesem Falle eine zusätzliche Färbung und Trübung, die beide nicht kompensiert werden können. Das Verfahren ist daher auf wolframfreie Stähle beschränkt.

Die zweite PINSLSche Bestimmungsmethode ist wesentlich einfacher als das erste, oben erwähnte Verfahren desselben Autors. Es ist aber auf schwefelsäurelösliche Stähle beschränkt und erfordert ebenfalls eine Filtration. Das Lösen der Stahlprobe geschieht hier in einer manganhaltigen Schwefelsäure; während der mit Persulfat durchgeführten