

sie Bleistiftschrift nur schlecht annehmen, so enthält die Emulsion zuviel Gelatine, was bei sehr harten Gelatinen manchmal sogar bei der Anwendung von 20 g noch der Fall sein kann. Solche Platten entwickeln langsam und neigen zu Gelbschleierbildung.

Als Glas verwendet man am besten frisches Trockenplattenglas, das man sich von einer Plattenfabrik verschafft. Gebrauchte Glasplatten müssen sehr sorgfältig

zuerst mit heißer Sodalösung und dann mit Säure und viel Wasser geputzt werden, während man bei frischem Glas nur einen dünnen Brei von Kieselgur aufreibt, die dünne Breischicht auf dem Glas trocknen läßt und mit zwei reinen Tüchern hintereinander rein und glänzend reibt. Emulsionen mit nicht zu weichen Gelatinen haften ohne weitere Vorpräparation auf dem so geputzten Glas. [A. 175.]

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

Von Dipl.-Ing. OSKAR MEYER, Aachen.

Assistent am Eisenhüttenmännischen Institut Aachen.

(Eingeg. 20. Juni 1928.)

(Fortsetzung aus Heft 48, Seite 1276.)

Reduktionsverfahren.

Auf anderer Grundlage beruhen das Wasserstoff- und Heißextraktionsverfahren. Man versucht bei diesen, die Oxyde mit Wasserstoff oder Kohlenstoff zu reduzieren, das gebildete Wasser bzw. Kohlenoxyd und Kohlendioxyd zu bestimmen und daraus den Sauerstoffgehalt der Proben zu berechnen.

Die von Ledebur zuerst vorgeschlagene und auch angewandte Methode, mit Hilfe von Wasserstoff die im technischen Eisen vorhandenen Oxyde zu reduzieren, wurde von Oberhoffer und seinen Mitarbeitern³³⁾ ausgebaut und zu einem Verfahren gestaltet, das in technische Betriebe eingeführt werden konnte und dort gute Dienste leistete. Abb. 1 gibt die augenblicklich verwendete Apparatur wieder.

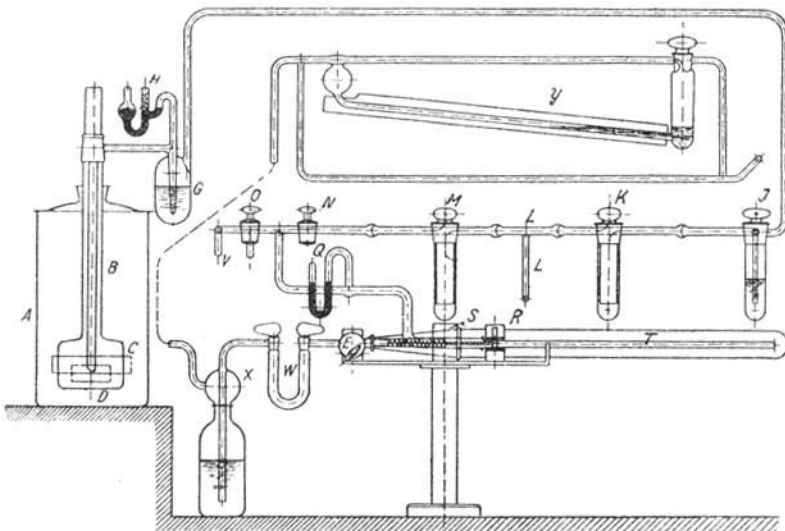


Abb. 1.

Die Stahlprobe, der zur Schmelzpunkterniedrigung Antimon zugesetzt wird, reduziert man im Wasserstoffstrom bei 1100 bis 1200° C und fängt das gebildete Wasser in einem Phosphorpentoxyd-U-Rohr (w) auf. Der zur Analyse erforderliche Wasserstoff wird durch einen Wasserstoffentwickler A (mit Kalilauge gefüllt, Nickelelektroden) geliefert und im Vortrockner J sowie in den beiden Hartmannschen Trocknröhren, K und M, mit P₂O₅ gefüllt, von mitgerissenen Wasserteilchen befreit. Das Quarzrohr (L) ist mit Platinasbest gefüllt und dient zur Verbrennung der geringen Mengen Sauerstoff, die ein derartig erzeugter Wasserstoff enthalten kann. Die Kontrolle der Geschwindigkeit des Wasserstoffstromes besorgt ein Differenzmanometer (Y). Das Reaktionsrohr T wird von einem Silitstabofen beheizt und ist durch einen Kappenschliff S, in den das Wasserstoffzuführungsrohr eingeschmolzen ist, mit der übrigen Apparatur verbunden.

³³⁾ Oberhoffer u. von Keil, Stahl u. Eisen 40, 812 [1920]. Oberhoffer u. Piwowarsky ebenda 44, 113 [1924]. Oberhoffer u. Keutmann, ebenda 45, 1557 [1925]. Oberhoffer, ebenda 46, 10 045 [1926].

Im Laufe der Durchbildung dieses Verfahrens stellte sich heraus, daß die Anwendungsmöglichkeit durch eine Reihe von Nachteilen und Fehlerquellen stark gemindert wird. Es ist wohl möglich, in niedriggekohlten Eisensorten Oxyde des Eisens, Mangans, Nickels, des Wolframs und des Kupfers, die Silicate des Eisens und Mangans zum Teil unter den angegebenen Reduktionsverhältnissen zu erfassen, doch ist es unmöglich, SiO₂, Al₂O₃ und Cr₂O₃ zu reduzieren. Die Reduktion dieser Oxyde würde entweder höhere Wasserstoffdrucke oder höhere Reaktionstemperaturen bei vergrößerter Reduktionszeit verlangen, Forderungen, die sich mit der beschriebenen Apparatur nicht verwirklichen lassen und die auch an der Reaktionsfähigkeit des verwendeten Rohres und des Tiegelmateriale scheitern müßten. Es wurde nachgewiesen, daß Temperatursteigerungen über 1200° auf 1400° und 1500° (Legierungsmetall Zinn) mit einer derartigen Erhöhung des Leerwertes der Apparatur verbunden waren, daß es aussichtslos erscheint, auf diesem Wege die schwer reduzierbaren Oxyde zu bestimmen. Bei diesen Temperaturen reagieren sowohl die geringen Kohlenstoffmengen des schmelzflüssigen Probegutes, und dieses selbst mit dem Schiffchenmaterial (z. B. Quarz, Porzellan, Di-Masse, Pythagorasmasse, MgO-Spinell) wie auch der Wasserstoff mit dem Reaktionsrohr. (Quarz, und späterhin auf Grund größerer Versuchsreihen Spezialporzellanmassen der Berliner Porzellanmanufaktur, welche bis 1500° dicht sind.) Die Benutzung von Schiffchen aus Zirkondioxyd und Magnesia konnte die Fehlerquellen nur verringern. Schon Schmitz³⁴⁾ wies nach, daß die bei der Einwirkung von Wasserstoff auf den Kohlenstoff von Stahl gebildeten Kohlenwasserstoffe sich an glühenden Quarzwänden zersetzen und schon bei verhältnismäßig niedriger Temperatur (900°) SiO₂ zu reduzieren beginnen.

Bei den üblichen Reduktionstemperaturen von 1100° bis 1200° betragen die Leerwerte der Apparatur³⁵⁾ in der ersten Stunde etwa 0,001 bis 0,0015 g H₂O, in den weiteren Stunden 0,0003 bis 0,0006 g H₂O und belaufen sich im allgemeinen auf etwa 10% der Auswägen, die bei der Sauerstoffbestimmung eines gewöhnlichen, weichen Flußeisens gefunden werden, ein Verhältnis, das bei sehr kleinen Sauerstoffgehalten der Probe natürlich ungünstiger wird. Bei gut desoxydierten Eisensorten schwanken die mit dieser Methode gefundenen Sauerstoffwerte zwischen 0,005 bis 0,035% und gehen bei

³⁴⁾ Diss. Aachen 1915; Stahl u. Eisen 39, 379 [1919]. Vgl. auch von Warthenberg, Ztschr. Elektrochem. 18, 515 [1912], über die Reduktion von SiO₂ durch Wasserstoff.

³⁵⁾ Unter Leerwert der Apparatur ist hier und im folgenden der Analysenwert zu verstehen, z. B. Auswäge H₂O in Gramm, der sich bei der Durchführung des Versuchs ergibt, ohne daß sich eine Stahlprobe in der Apparatur befindet.

schlecht desoxydierten und bei zum Rotbruch neigenden Proben bis zu 0,2% herauf.

Ein weiterer Nachteil des Verfahrens liegt darin, daß sich die Begleitelemente des Stahls, Kohlenstoff, Silicium, Mangan, Schwefel, bei der Bestimmung störend bemerkbar machen. Wie schon erwähnt, können Eisenproben mit mehr als 0,3% C nicht mehr einwandfrei bestimmt werden, da bei den angegebenen Temperaturen der Kohlenstoff an der Reduktion teilnimmt und nicht mehr der Sauerstoff des Ferro-oxydes und Mangan-oxydes in Wasser übergeführt wird, sondern auch in Kohlenoxyd, das bei seiner geringen Menge im Überschuß von Wasserstoff nur schwer zu bestimmen ist. Oberhoffer und Pfeiffer-Schleiß³⁶⁾ versuchten, mit Jodpentoxyd Kohlenoxyd aufzufangen und das gebildete Jod zu titrieren, gaben aber die Methode auf, da der Analysengang zu kompliziert wurde.

Einen anderen Weg beschreitet Petersen³⁷⁾, der durch Katalyse in einer Wasserstoffumlaufapparatur Kohlenoxyd zu Methan reduziert und das Wasser, das bei dieser Reaktion gebildet wird, auffängt. Dieses vielversprechende Verfahren läßt sich bei der Analyse höher gekohlter Materialien verwenden und füllt somit eine wesentliche Lücke aus.

Der Einfluß der anderen genannten Begleitelemente läßt sich kaum eliminieren. C. Müller und Thauheiser³⁸⁾ und Bardenheuer und C. Müller³⁹⁾ fanden bei ihren Untersuchungen über das Verhalten der Begleitelemente des Eisens beim Wasserstoffreduktionsverfahren, daß Si und P bei 1100° mit FeO und MnO unter Bildung von SiO₂ und P₂O₅ reagieren, und daß nur ein Bruchteil des Sauerstoffs dieser Oxyde in H₂O verwandelt wird. Der Einfluß des Schwefels macht sich dagegen nicht so stark geltend, und die Ammoniakbildung aus Eisennitrid, die ja eine Erhöhung des Wasserwertes infolge Absorption von Ammoniak durch Phosphorpentoxyd bewirken würde, ist überhaupt zu vernachlässigen. Daraus ergibt sich, daß die Sauerstoffbestimmung an silicierten und stark phosphorhaltigen Materialien nicht ohne weiteres durchführbar ist, während normale Schwefel- und Stickstoffgehalte die Anwendung des Verfahrens nicht behindern.

Gestatten die bisher behandelten Methoden die Bestimmung eines Teils der Oxyde, so bietet das Heißextraktionsverfahren die Möglichkeit, sämtliche Oxyde zu bestimmen. Schon im Jahre 1881 wurde von A. Tucker⁴⁰⁾ vorgeschlagen, die in Eisen und Stahl enthaltenen Oxyde im Schmelzfluß durch Kohlenstoff zu reduzieren und die gebildeten Gase zu sammeln und zu untersuchen. Die Ausbildung des Verfahrens wurde gefördert durch die Arbeiten von Walker, Patrick⁴¹⁾, Goerens⁴²⁾, um nur einige Namen zu nennen, und wurde in seinen Grundlagen späterhin gefestigt durch die Erkenntnis, daß die beim Absaugen aus der Schmelze entweichenden Gase nur als Reaktionsgase anzusehen sind, also Kohlenoxyd und Kohlendioxyd in festem Eisen unlöslich sind⁴³⁾.

³⁶⁾ Stahl u. Eisen 44, 113 [1924]. Cain u. Adler, Sc. Pap. B. of Stand 15, 353.

³⁷⁾ Diss. Aachen 1928. Veröffentl. demnächst.

³⁸⁾ Mitt. d. Kais. Wilh.-Inst. f. Eisenforschung 9, 211 [1927].

³⁹⁾ Arch. f. d. Eisenhüttenw. 1, 707 [1928]. Diss. C. Müller, Aachen 1928.

⁴⁰⁾ Journ. Iron and Steel Inst. 1881, 205.

⁴¹⁾ Siehe Stahl u. Eisen 33, 29 [1913].

⁴²⁾ Ferrum 13, 145 [1915]; Stahl u. Eisen 36, 1135 [1916].

⁴³⁾ E. Piwowarsky, Dissertation Breslau 1919. A. Vita u. E. Maurer, Stahl u. Eisen 42, 445 [1922]. P. Oberhoffer u. E. Piwowarsky, ebenda 44, 1124 [1924]. P. Klinger, ebenda 46, 1245 [1926].

In Deutschland widmete sich seit Ende des Krieges P. Oberhoffer der Aufgabe, die Heißextraktionsmethode zu einem brauchbaren Hilfsmittel technischer und wissenschaftlicher Untersuchungen auszubauen, und verstand es, durch Anbringung einer Reihe von Verbesserungen, wie Benutzung einer selbsttätigen Quecksilbertropfpumpe mit Gassammelgefäß und auswechselbaren Fallröhren, vereinfachtem Gasanalysator, die Apparatur so weit zu vervollkommen, daß sie zumindest gut vergleichbare und gut reproduzierbare Werte liefert⁴⁴⁾.

Der Arbeitsgang ist etwa folgender: Die Proben werden als Frässpäne oder besser in Stückform unter Zusatz von weißem, entgastem Roheisen zur Herabsetzung des Schmelzpunktes auf 1200° im Hochvakuum erhitzt (Silitstabofen) und die entweichenden Gase H₂, CO, CO₂ und N₂ abgesaugt und volumetrisch bestimmt. Der Sauerstoffgehalt des Kohlenoxydes und des Kohlendioxydes wird als Oxydsauerstoff der Probe in Rechnung gesetzt. Das Verfahren ist außerdem dazu geeignet, die Löslichkeit von Wasserstoff und Stickstoff in Eisen zu bestimmen, wenn man den Nitridgehalt der Probe in einer Parallelanalyse ermittelt. Einige Nachteile gestatten jedoch nicht, den Gesamtsauerstoff quantitativ zu erfassen und bewirken schließlich, daß verbesserte Verfahren erlassen wurden. Es ist nicht möglich, bei 1200° SiO₂, Al₂O₃, Cr₂O₃ und TiO₂ vollständig zu reduzieren. Sowohl Si, Al wie auch Mn verringern die Ausbeute an Reaktionsgasen dadurch, daß sie sich mit FeO umsetzen, und ihre Oxyde von Kohlenstoff und selbst Eisencarbid nur schwach angegriffen werden. Die Bildung von Phosphorwasserstoff, Kohlenwasserstoffen und Ammoniak, die gleichfalls das Ergebnis fälschen würde, kann bei diesen Temperaturen und den Versuchsdrücken (0,005–0,01 mm H₂S) kaum angenommen werden, während das Auftreten sehr geringer Mengen Wasser, Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff keinen nennenswerten Einfluß auf die Sauerstoffbestimmung ausübt, solange normal zusammengesetzte Materialien vorliegen.

Man dürfte nun erwarten, daß eine Steigerung der Temperatur die Reduktion der schwer reduzierbaren Oxyde ermöglichen würde; doch wurde durch planmäßige Versuchsreihen nachgewiesen, daß sämtliche oxydische Schiffchenmaterialien mit dem Kohlenstoff der Schmelze reagierten und dieser Weg mit vorliegender Apparatur nicht gangbar war. (Zur Herstellung von Schiffchen wurden verwandt MgO, SiO₂, Al₂O₃, Mullit, MgO–Al₂O₃, ZrO₂.) Ein Maßstab für die Grenze der Reduktion gibt naturgemäß der im Ofen herrschende Kohlenoxyddruck. Erreicht z. B. der CO-Druck der Reaktion FeO + C = Fe + CO den Druck, den die Pumpe zu erreichen gestattet, so ist eine weitere Durchführung der Reduktion nicht mehr möglich. Eine weitere Begrenzung ist dann gegeben, wenn der CO-Druck, den die Reaktion des Schiffchens mit dem Kohlenstoff des Probegutes erzeugt, gleich dem der Reaktion der Oxyde im Metall ist; in diesem Falle tritt die Reduktion des Schiffchens gegenüber der der Oxyde in den Vordergrund.

Die Erkenntnis dieser Nachteile und die Feststellung, daß bei größeren Einwaagen an Stelle von 10 g, 50–100 g, weitere Fehlerquellen verringert werden, die in der Oberflächenoxydation der Probspäne zu suchen sind, veranlaßten in Amerika das Bureau of Standards

⁴⁴⁾ P. Oberhoffer, Stahl u. Eisen 38, 105 [1918]. P. Oberhoffer u. A. Beutell, ebenda 39, 1584 [1919]. P. Oberhoffer u. Piwowarsky, l. c. H. Strauch u. P. Oberhoffer, Stahl u. Eisen 45, 1559 [1925]. Oberhoffer, ebenda 46 [1926].

dazu überzugehen, Graphit als Tiegelmateriale zu verwenden. Jordan und Eckmann⁴⁵⁾ bildeten eine Apparatur aus, die durch Abb. 2 verdeutlicht wird.

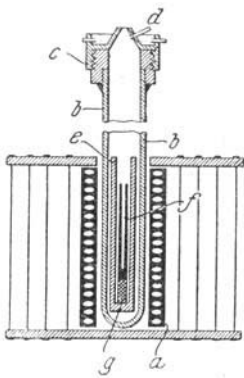
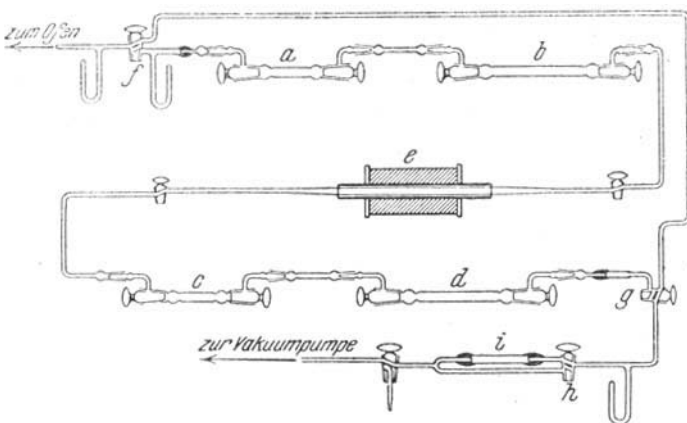


Abb. 2.

Als Heizquelle wurde erstmalig ein Hochfrequenzofen eingeführt. Die Probe wird in dem entgasten Graphittiegel durch eine mit hochfrequentem Wechselstrom belieferte Induktionspule a (10 000 Perioden/Min.) je nach Stärke des benutzten Hochfrequenzaggregates in einigen Minuten bis zum Schmelzen erhitzt. Das Reaktionsrohr b aus Quarz ist mit der Vakuumpumpe durch eine Glaskappe c und einen Stutzen d verbunden. Als Strahlungsschutz dient ein Tiegel e aus geschmolzenem MgO. Die abgesaugten Gase werden im Vakuum durch Absorptionsröhre geschickt (Abb. 3) und in a zunächst mit P_2O_5 , H_2O aufgefangen, in b mit Natriumhydroxydasbest CO_2 ; zwischen den Röhren b und c befindet sich ein mit CuO beschickter Chromnickeldrahtofen, der zur Verbrennung von H_2 und CO dient. c und d fangen wiederum H_2O und CO_2 auf. Die Hähne gestatten eine direkte Verbindung der Pumpe mit dem Ofen, ohne bei der Vorevakuierung sämtliche Gase durch die Absorptionsröhren schicken zu müssen. Der Gehalt der abgesaugten Gase an Kohlenwasserstoffen ist zu vernachlässigen, so daß also H_2 , H_2O , CO und CO_2 bestimmt werden können. Da Graphit mit MgO ab 1600° zu reagieren beginnt, wird eine Versuchstemperatur von 1450 bis $1550^\circ C$ eingehalten.

Die Ergebnisse, die mit dieser Apparatur erzielt wurden, werden ergänzt durch Versuche über die Absorption von Gasen in den evakuierten Auffangröhren



Anordnung der Absorptionsröhren.

und über die Reduzierbarkeit von Oxyden in Berührung mit Carbid und Eisen. Es wird erwiesen, daß Eisenoxyd Mangancarbonat, SiO_2 , Al_2O_3 , Titandioxyd und ZrO_2 nahezu vollkommen bei den Versuchstemperaturen reduziert werden. Es sollte also möglich sein, auf diese Weise den gesamten Sauerstoffgehalt eines Stahles zu bestimmen.

Das Eisenhüttenmännische Institut Aachen war bis 1926 nicht in der Lage, eine Hochfrequenzanlage aufzustellen, da die Besatzungsbehörde dies nicht gestattete. Nach Fortfall des Verbotes wurde die bisher benutzte Heißextraktionsapparatur mit einer Hochfrequenzheizung versehen und eine Reihe von Mängeln, die der Arbeitsweise der Amerikaner anhaftete, beseitigt. Die Versuchsanordnung geben Abb. 4 und Abb. 5 wieder.

Der Hochfrequenzgenerator erzeugt bei einer Leistung von ungefähr 4 Kilowatt einen Wechselstrom von 8000 Wechsel/Sek. Der durch das Variometer (4) und eine Kondensatorenbatterie

⁴⁵⁾ Sc. Pap. Bur. Stand. 20, 514 [1925]. Ref. Stahl u. Eisen 46, 1428 [1926].

(2) regelbare Wechselstrom wird der Ofenspule zugeführt, die aus einer innen wassergekühlten Kupferspirale besteht. Es sei erwähnt, daß mit Hilfe einer zwischen Quecksilberfallpumpe und Ofen geschalteten Quecksilberdiffusionspumpe die Entgasung des Tiegel- und des Ofenraumes bei 1600° in kurzer Zeit auf einen Druck von $0,005$ mm Quecksilbersäule getrieben wird. Zur Herabsetzung des Druckes in der Leitung zur Fallpumpe hin dienen zwei Ausgleichkolben, die das notwendige Mindestvorvakuum für die Diffusionspumpe schaffen. Durch die Beschleunigung der Entgasung soll die Diffusionspumpe verhüten, daß die heißen Gase mit dem aus dem Ofen verdampfenden Metall zu lange in Berührung stehen und damit reagieren.

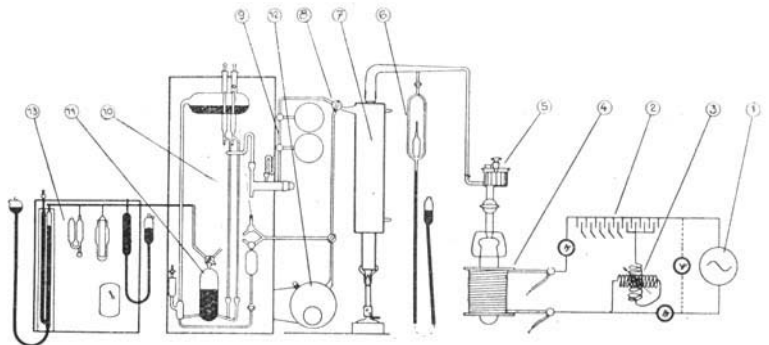
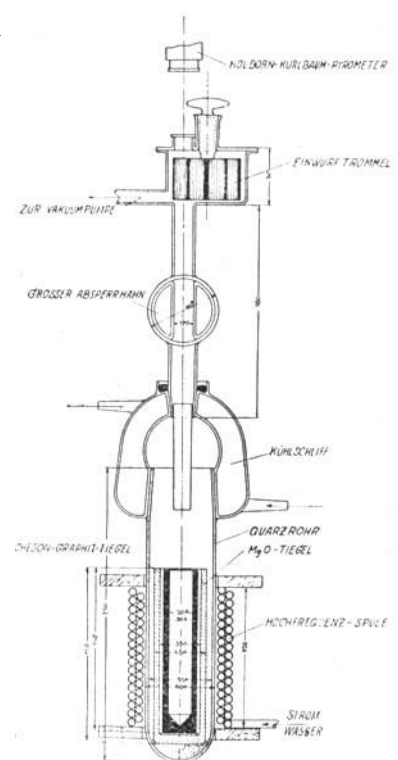


Abb. 4. Schematische Skizze der Versuchsanordnung.

- 1.—Hochfrequenzmaschine. 2.—Kondensatoren. 3.—Variometer.
- 4.—Hochfrequenzofen. 5.—Einwurftrömmel. 6.—McLeod-Vakuummeter. 7.—Diffusionspumpe. 8.—Dreiwegehahn.
- 9.—Ausgleichkolben. 10.—Tropfpumpe. 11.—Gassammelgefäß. 12.—Ölpumpe. 13.—Analysator.

Der Strahlungsschutztiegel aus Magnesia wird hier durch Molybdän- oder Wolframblechstreifen vor Berührung mit dem Graphittiegel geschützt. Das Quarzrohr des Ofens ist mit einem großen Kühlschiff und mit einer Einwurfvorrichtung für die Stahlproben versehen, die aus einer in einer Glasdose im Vakuum drehbaren, unterteilten Metalltrommel (Revolver) besteht. Diese Einrichtung, von Oberhoffer und Keutmann⁴⁶⁾ gelegentlich einer früheren Arbeit konstruiert, ermöglicht die Probe im Hochvakuum in den Graphittiegel fallen zu lassen und schaltet damit die allzu hohen Leerwerte aus, die Jordan und Eckmann angeben.

Diese waren gezwungen, den entgasten Tiegel aus dem Ofen herauszunehmen und an freier Luft das Probegut einzufüllen. Jedes Verweilen des Graphits an der Luft bedingt aber eine Adsorption von Sauerstoff und Wasser, der Leerwert ist daher abhängig vom Zustande der Luft und der Dauer der Berührung. Die Leerwerte, die bei der Arbeitsweise von Oberhoffer und Hessenbruch auftreten und ein gewisses Maß für die Brauchbarkeit des Verfahrens darstellen, betragen etwa 10 bis 25% der Werte, die bei normalen Proben erhalten werden und sollen aus dem jeweiligen Ofendruck und der Entgasungszeit, konstante Ofentemperatur vorausgesetzt, errechnet und in Abzug gebracht werden können. Die Proben (10 g) werden nacheinander



OFEN

Abb. 5.

Der Hochfrequenzgenerator erzeugt bei einer Leistung von ungefähr 4 Kilowatt einen Wechselstrom von 8000 Wechsel/Sek. Der durch das Variometer (4) und eine Kondensatorenbatterie

⁴⁶⁾ Siehe Stahl u. Eisen 47, 1532 [1927].

ander in Stückform in den Ofen eingeführt und die benötigte Analysendauer beträgt 30–40 Minuten für jede Probe bei einer Reduktionstemperatur von 1400 bis 1450°; hinzu kommt allerdings eine vierstündige Entgasung des Tiegels, der etwa die Durchführung von 10–15 Analysen gestattet.

Die Bestimmungsdauer, die bei Jordan und Eckmann noch einen Tag beträgt, ist also stark heruntergedrückt. Eine Vereinfachung dieser Apparatur würde nach einem Vorschlag von H. Schenck die Verwendung eines Kohlespiralofens an Stelle der teuren und umfangreichen Hochfrequenzanlage bedeuten. Erfolg verheißende Versuche in dieser Richtung werden augenblicklich im Eisenhüttenmännischen Institut Aachen⁴⁷⁾ ausgeführt.

In Schweden bildeten von Seth und Mitarbeiter⁴⁸⁾ ein Heißextraktionsverfahren aus, das sich im wesentlichen nicht von dem besprochenen unterscheidet und in engster Anlehnung an dieses entstanden ist.

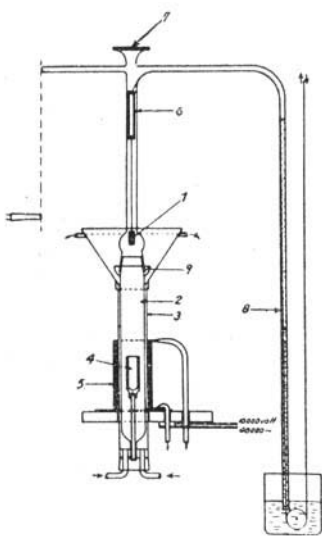


Abb. 6.

Abb. 6 gibt den Ofen wieder, der mit einer Quecksilberfallpumpe und Analysator nach Oberhofferscher Art verbunden ist und betrieben wird mit einem hochfrequenten Wechselstrom von 40 000 Perioden, 10 000 Volt bei einer Leistung von 12–14 kW. Bemerkenswert ist die Zuführung der Proben, die mittels eines unter Quecksilber laufenden Eisenfadens (8) und eines Zusatzgewichtes (6) in den Tiegel (4) gesenkt werden können. Ein Strahlungsschutz wird weggelassen; und der Tiegel steht auf einem schmalen Graphitschaft, kommt also nicht mit oxydischen Materialien in Berührung. Ob allerdings Nebenreaktionen vollkommen ausgeschaltet sind, ist fraglich, da bekanntlich von Graphit bei

hohen Temperaturen dauernd kleine Partikel abgesprengt werden, die in diesem Falle glühend auf das Quarzrohr prallen würden. Die Tiegelgröße erlaubt Schmelzen bis zu 100 g. Die Tiegelentgasung nahm bei 1600 bis 1700° etwa 60 Min. in Anspruch, die Analyse selbst erforderte 30–60 Min.

von Seth führte eine große Anzahl von Versuchen an Roheisen, Kohlenstoffstählen und legierten Stählen durch unter Veränderung der Temperatur (1300 bis 1600°) und der Reduktionszeit (15–60 Min.). Es ergab sich die Notwendigkeit, wie schon früher Oberhoffer und Hessenbruch⁴⁹⁾ dargelegt hatten, die Einwirkung der Reaktionsgase auf verdampfende Metalle durch schnelles Absaugen mit einer Quecksilberdiffusionspumpe zu verhindern. Derartige Metallsublimat im kühleren Teil des Ofens enthielten bis zu 92% Mn, der Rest bestand vorwiegend aus Eisen neben Silicium und Kohlenstoff. Es scheint wohl möglich zu sein, auf diese Weise die mechanische Adsorption der Reaktionsgase am Metallniederschlag zu beseitigen, aber es besteht noch die Möglichkeit, daß die gleichzeitig aus der Schmelze entweichenden Gase und Metalldämpfe miteinander reagieren.

Faßt man das über die Verfahren Ausgeführten zusammen, so darf man nicht übersehen, daß gerade die bisher wichtigsten und im Brennpunkt des Interesses stehenden Verfahren der Heißextraktion und der Wasserstoffreduktion noch an einigen Mängeln kranken, die wohl vergleichende Anwendung der Methoden recht-

fertigen, aber, gemessen an anderen analytischen Methoden, doch noch einen beschränkt quantitativen Charakter tragen. Am schärfsten prägt sich dies aus, wenn man die Leerwerte der einzelnen Verfahren ansieht, und sie in Beziehung zu den Sauerstoffwerten setzt, die auf den Sauerstoffgehalt der Proben selbst zurückzuführen sind. Man findet bei den amerikanischen Arbeiten Leerwerte angegeben, die den Sauerstoffgehalt der Proben übertreffen. Auch die deutschen Arbeiten, die unbestreitbar einen großen Fortschritt darstellen, weisen immer noch eine Beeinträchtigung ihrer Anwendbarkeit und Sicherheit auf durch das Auftreten von Reaktionen im Reduktionsraum.

Leider gestattet das Heißextraktionsverfahren nur den Gesamtsauerstoffgehalt des eingesetzten Stahls zu bestimmen, während die für die Eignung des Stahls wahrscheinlich stärker kennzeichnende FeO-Gehalte nicht direkt erfassbar sind. Eine fraktionierte Reduktion der Oxyde bei verschiedenen Temperaturen kann nur einen rohen Annäherungswert ergeben. Die Mengen der Reaktionsgase hängen ja nicht nur von Reaktionstemperatur, sondern auch von der Konzentration der Oxyde in der Schmelze ab, und beide zeigen Übergänge und würden den Endpunkt einer Reduktion eines bestimmten Oxyds nur schwer erkennen lassen. Die größten Aussichten bietet die getrennte Reduktion von FeO beim Heißextraktionsverfahren und Wasserstoffverfahren, wenn man die zur Reduktion der Eisenoxyde erforderlichen niedrigen Temperaturen in Erwägung zieht. Zur endgültigen Beurteilung des Heißextraktionsverfahrens wäre es wünschenswert, die bisher üblichen Reaktionstemperaturen über 1600° hinauszusteuern und endgültig festzulegen, ob die bei diesen Temperaturen gewonnenen Werte der Sauerstoffmenge der Oxyde der Schmelze entsprechen. Die Reduktionsversuche an reinen Oxyden sind nicht ganz beweiskräftig, da wohl diese Versuche eine Reduktion von beinahe 100% ergaben, aber andererseits die Reduktionsverhältnisse selbst bei Förderung durch anwesendes Eisen, infolge der geringen Konzentration der Oxyde, in der Eisen-schmelze ungünstiger werden.

Das Wasserstoffverfahren erlaubt bisher an normalen, weichen Flußeisensorten die Bestimmung des FeO- und MnO-Gehaltes zugleich. Sollten sich die bei gekohltem Eisen auftretenden Reaktionen der Kohlenwasserstoffe mit dem feuerfesten Material unterdrücken lassen, so würde das katalytische Verfahren den Anwendungsbereich dieser Methode wesentlich vergrößern.

Genauere Werte für Al₂O₃ und SiO₂, als Silicat oder Quarz, liefern sowohl das Rückstandsverfahren mit Bromlösungen und Jodlösungen, wie auch das Chlorierungsverfahren. Die Eignung des Jodverfahrens zur MnO-Bestimmung und die des Aufschlusses im Chlorstrom zur FeO- und Mangan- und Eisensilicatbestimmung scheint ebenso festzustehen.

Damit wäre prinzipiell die Aufgabe gelöst, die wichtigsten oxydischen Bestandteile des Stahles, FeO, MnO, SiO₂ und Al₂O₃, entweder einzeln oder indirekt durch Kombination der Verfahren zu bestimmen. Man darf erwarten, daß die nächsten Untersuchungen vor allem vergleichender Art sein werden, denn gerade durch Zusammenarbeit der verschiedenen Methoden an einigen wenigen typischen Stählen werden sich ihre Anwendungsmöglichkeiten und Genauigkeitsbereiche am stärksten kennzeichnen lassen. Diese Arbeiten wären zu fördern und zu unterstützen durch parallelgehende mikroskopische Untersuchungen der isolierten Einschlüsse und der im Anschliff sichtbaren Schlackenteilchen.

⁴⁷⁾ E. Piwowarsky, Archiv d. Eisenhüttenw. 1, 713 [1928]. ⁴⁸⁾ Jern. Kontorets Ann. 111, 113 [1928].

⁴⁹⁾ Diss. Hessenbruch, Aachen 1927.