

## KURZE MITTEILUNGEN

*Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht*

**Betriebsanalytische Schnellbestimmung von Silicium in Gußeisen\***

In Betriebslaboratorien von Eisengießereien benötigt man zur Überwachung des Schmelzbetriebes Methoden zur raschen und zuverlässigen Bestimmung des Gehaltes an Silicium mit einfachen Hilfsmitteln. Auf diese Forderung wurde kürzlich von WALTER FUCHS und O. VEISER<sup>1</sup> hingewiesen und ein coulometrisches Titrierverfahren zur Schnellbestimmung angegeben, das wohl Abweichungen von nur 0,02% Si ergibt, jedoch eine besondere Apparatur erfordert. Wir hatten nun die Aufgabe zu lösen, Siliciumbestimmungen in Roheisen und verschiedenen Gußeisensorten mit einfachen Geräten rasch mit genügender Genauigkeit durchführen zu kön-

nen, und zwar innerhalb von 10 Minuten mit einer tolerierten Abweichung bis zu maximal  $\pm 0,1\%$  Si.

In Gußeisen findet sich das vorhandene Silicium im allgemeinen zu etwa 80 bis 90% als Eisensilicid, FeSi, und der Rest als in der metallischen Grundmasse eingeschlossenes Oxyd, SiO<sub>2</sub>. Beim Behandeln des Gußeisens mit starken Säuren wird auch das als Silicid vorliegende Silicium in unlösliche Kieselsäure übergeführt.

Diese Tatsache wird zur analytischen Bestimmung des Siliciumgehaltes von Gußeisen benutzt; man verglüht dabei die Kieselsäure zu Siliciumdioxid, das dann ausgewogen wird.

Um nun die Eisenproben schnell auflösen und um hauptsächlich die darin enthaltenen Carbide und Phosphide vollständig zersetzen zu können, verwenden wir

\* Eingegangen am 17. Januar 1957.

<sup>1</sup> WALTER FUCHS und O. VEISER, *Arch. Eisenhüttenwes.* 27 (1956) 429.

als Behandlungsreagenz die Perchlorsäure,  $\text{HClO}_4$ <sup>2</sup>. Wesentlich bei der von uns benutzten Arbeitsweise ist die Maßnahme, die abfiltrierte Kieselsäure in einem Tiegel bei 1000 bis 1100 °C in einem Muffelofen im Sauerstoffstrom zu veraschen und zu verglühen.

Eine solche Arbeitsweise ist an sich nicht neu<sup>3</sup>; der Zeitaufwand war jedoch bisher bei den uns interessierenden höheren Siliciumgehalten wegen der anderen Arbeitsbedingungen wesentlich größer.

Wir kommen damit zu folgender *Arbeitsvorschrift*:

200 mg feingepulvertes Probegut werden auf einer Schnellanalysenwaage auf  $\pm 2$  mg genau in ein 250-cm<sup>3</sup>-Pyrex-Becherglas eingewogen. Man versetzt das Gußeisenpulver der Reihe nach mit 7 cm<sup>3</sup> konz. Perchlorsäure, 3 Tropfen konz. Salpetersäure und 4 Tropfen konz. Salzsäure und erhitzt das Ganze sofort auf einem Asbestdrahtnetz unter einem Abzug mit voller Bunsenflammenstärke bis zum Sieden. Das Auflösen der Probe zeigt sich sofort durch Schäumen und der Bildung von nitrosen Dämpfen. Die siedende Lösung bedeckt man mit einem Uhrglas und kocht noch drei Minuten bis zum Verdrängen der

nitrosen Gase durch die weißen Dämpfe der Perchlorsäure. Man stellt dann das heiße Becherglas auf eine kalte Platte und verdünnt die Lösung mit 30 cm<sup>3</sup> destilliertem Wasser von 70 bis 90 °C. Hierauf schüttelt man die heiße Lösung kurz und filtriert sie durch ein 90-mm-Filter (Schleicher & Schuell, Nr. 604); im Filter verbleibt die ausgeschiedene Kieselsäure, durch kleine Graphitteilchen verunreinigt. Nach zweimaligem Waschen mit heißer zehnprozentiger Salzsäure und dreimaligem Aufgießen von warmem destilliertem Wasser wird der nasse Filter mit Inhalt gefaltet in einen Platintiegel gegeben und darin in einem Muffelofen im Sauerstoffstrom während 3 Minuten verascht und geglüht. Der aus reinem  $\text{SiO}_2$  bestehende schneeweiße Glührückstand wird sofort in ein austariertes Wägeschiffchen gebracht und auf einer Schnellanalysenwaage auf 0,1 mg genau ausgewogen. 1 Gewichtsteil  $\text{SiO}_2$  entspricht 0,4672 Gewichtsteilen Silicium. Unter Verwendung der graphischen Darstellung nach *Abb. 1* ist eine rasche Auswertung der Analysenergebnisse möglich.

Der Zeitbedarf für die einzelnen Verrichtungen ist aus *Tab. 1* zu entnehmen. Die angegebenen Zeiten für Abrauchen und Glühen dürfen nicht unterschritten werden, weil sonst Kieselsäure kolloidal ausfallen kann bzw. vorhandener Graphit nicht vollständig verbrennt.

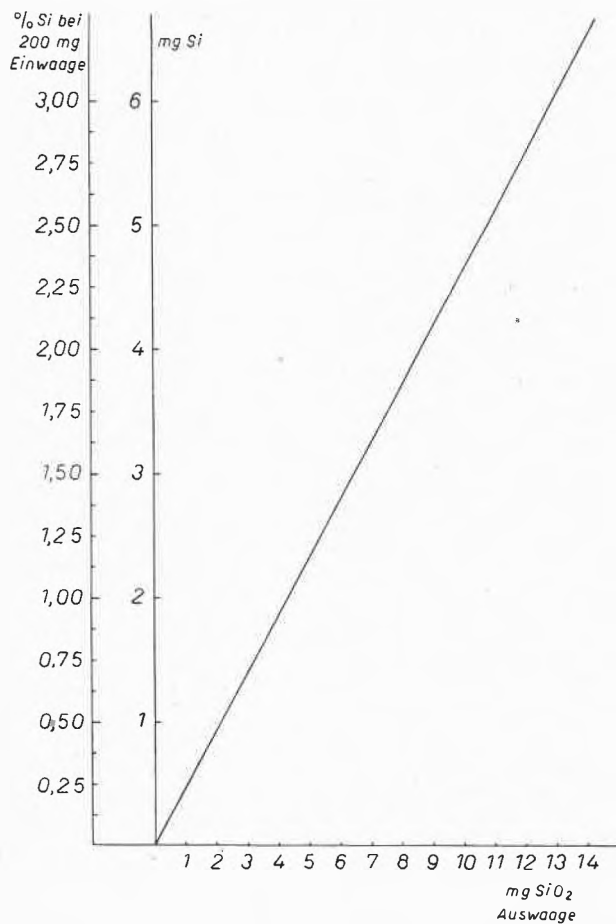


Abb. 1. Schaubild zur Berechnung des Siliciumgehaltes bei einer Einwaage von 200 mg

<sup>2</sup> Auf die Wichtigkeit der Vorsichtsmaßregeln beim Arbeiten mit Perchlorsäure sei hingewiesen: gut ziehender Abzug, der regelmäßig zu reinigen ist; Abwesenheit organischer Substanzen.

<sup>3</sup> *Handbuch für das Eisenhüttenlaboratorium*, Band 2, S. 35; Düsseldorf 1941. Vgl. auch *Analyse der Metalle*, 2. Band, S. 103; Berlin/Cöttingen/Heidelberg 1953.

Tab. 1. Zeitbedarf für die Bestimmung des Siliciums

Verrichtung	Zeit in min
Einwaage . . . . .	0,5
Auflösen . . . . .	1
Abrauchen . . . . .	3
Verdünnen, Filtrieren und Waschen . .	1
Veraschen und Glühen . . . . .	3
Auswaage und Auswertung . . . . .	1
Insgesamt	10

Tab. 2. Ergebnisse von Siliciumbestimmungen

Probe	Sollwert % Si	gefunden % Si	Analysendauer in min
<b>Hämatit-Roheisen mit 3,3% C</b>	1,31		
1	1,31	1,3	11
2	1,31	1,4	10
3	1,31	1,3	11
4	1,31	1,3	10
5	1,31	1,3	9
6	1,31	1,2	9
<b>Hämatit-Roheisen mit 3,1% C</b>	2,03		
7	2,03	2,0	10
8	2,03	2,1	11
9	2,03	2,1	10
10	2,03	2,0	11
11	2,03	2,1	10
12	2,03	2,0	10
<b>Kolbenringeisen (übereutektisch)</b>	2,82		
13	2,82	2,8	10
14	2,82	2,8	9
15	2,82	2,8	9
16	2,82	2,8	9

Einige der bei Anwendung dieser Methode erhaltenen Ergebnisse sind in Tab. 2 aufgeführt. Es wurden dazu Standardproben verschiedener Eisensorten mit bekanntem Siliciumgehalt verwendet. Die aufgewendete Zeit wurde jeweils mit einer Stoppuhr gemessen.

Die Genauigkeit der Methode läßt sich leicht durch eine größere Einwaage erhöhen; damit steigt aber indirekt proportional der Zeitaufwand. Wird z. B. bei einem Gußeisen mit 1,87% Si die erhaltene Menge an  $\text{SiO}_2$  auf  $\pm 0,2$  mg genau gewogen, so erreicht man bei verschiedener Einwaage die in Tab. 3 angegebenen Zeiten und Analysenfehler.

Durch eine Verdoppelung der von uns gewählten Einwaage von 200 mg wird wohl der Analysenfehler auf die Hälfte verringert; die Dauer wird aber gleichfalls fast verdoppelt. Mit weniger als der tolerierten Abweichung

Tab. 3. Erhöhung der Analysengenauigkeit

Einwaage in mg	Analysen- dauer in min	Auswaage $\text{SiO}_2$ in mg	Wäge- genauigkeit + mg	Wäge- fehler + %	Analysen- fehler $\pm$ %
100	9	4	0,2	5	0,093
200	10	8	0,2	2,5	0,047
300	16	12	0,2	1,67	0,031
400	19	16	0,2	1,25	0,023

läßt sich die Bestimmung des Siliciums nach der von uns angewendeten Arbeitsweise innerhalb der verlangten Zeitspanne durchführen.

JACQUES GREMMINGER und LUIGI PIATTI

Laboratorien der Gebrüder Sulzer, Aktiengesellschaft, Winterthur