

Abb. 5.

gemäß entsprechend an. Eine geringe Kohlensäurebildung ist aber auch schon bei diesen Temperaturen bemerkbar. Oberhalb 300° nimmt die Kohlensäure erheblich zu, Methan wird in steigendem Maße oxydiert. Also nur in

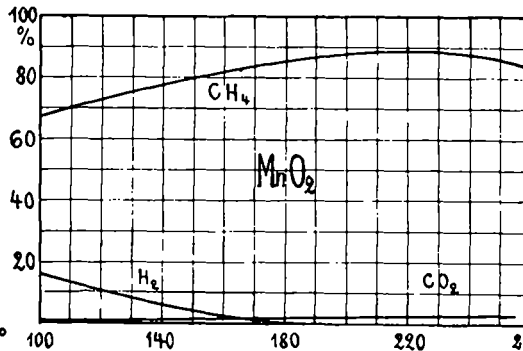


Abb. 6.

Kohlensäurebildung auf. Das wasserstofffreie Methan bleibt dann etwa in den Temperaturgrenzen von 180 bis 240° erhalten, erst dann beginnt die zunehmende Oxydation des Methans unter Kohlensäurebildung. [A. 97.]

der Temperaturspanne von etwa 250 bis 320° kann über CuO wasserstoffreies Methan erhalten werden, ohne daß schon ein Teil desselben weiter verbrennt.

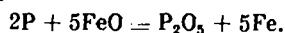
Beim Mangandioxyd liegen die Verhältnisse ganz ähnlich. Nur verschieben sich die Umsetzungen nach niederen Temperaturen. Der Wasserstoff ist bis zu 175° bereits völlig entfernt. Auch hier tritt schon von Anfang an eine geringe

## Untersuchung über die Entphosphorung von Eisen durch Oxydation.

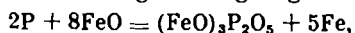
Von Prof. E. DIEPSCHLAG und Dipl.-Ing. H. SCHÜRMANN, Breslau.

(Eingeg. 9. November 1932.)

Die Oxydation des Phosphors in phosphorhaltigen Eisenlegierungen und die Abscheidung dieses Oxydes ist ein Vorgang der Stahlherstellungsverfahren. Der im Eisen als Phosphid gelöste Phosphor wird im Schmelzfluß durch aufgenommenes Eisenoxyd oxydiert nach einer Gleichung:



Weitere Oxydmengen des Eisens bilden dann Eisenphosphat, so daß als Endgleichung angeschrieben werden kann:



vorausgesetzt, daß das dreibasische Phosphat entsteht<sup>1)</sup>.

Der quantitative Ablauf dieser Reaktion wurde von C. H. Herty jun.<sup>2)</sup> unter Anwendung des Massenwirkungsgesetzes untersucht. Da aber die berechneten Werte der Konstanten in viel zu weiten Grenzen schwanken, ist bei der Wichtigkeit der Reaktion eine Prüfung notwendig. Außerdem soll abweichend die Versuchsausführung geändert werden, um noch mehr vermutliche Fehlerquellen zu vermeiden.

Als Sauerstoffträger wurde von Herty Eisenoxydul verwendet, da jedoch die Herstellung eines reinen Präparates schwierig und eine Oxydation während der Erhitzung kaum zu vermeiden ist, wurde Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Sauerstoffverbindung gewählt, die bei hoher Temperatur reduziert wird. Die Ausgangslegierung wurde aus einem Weicheisen unter Zusatz von Ferrophosphor erschmolzen, so daß eine Legierung entstand von der Zusammensetzung: 4,67% C, 1,07% P, 0,20% Si, 0,92% Mn,

die, wie der Versuch ergab, bei 1130° flüssig wird. Die Bestandteile Si, Mn und C werden bei den Versuchstemperaturen in erster Linie von dem Sauerstoff des zugesetzten Eisenoxydes verbraucht und verschwinden entsprechend aus der Legierung, während aus Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> durch Reduktion mit Eisen FeO wird. Demgemäß wurde die zuzusetzende Oxydmenge berechnet; auf 10 g Eisenlegierung kommen 6,85 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Um zu entscheiden, ob in der Schlacke die Verbindung (FeO)<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> entsteht, ist es notwendig, neben den Analysenwerten und dem Eisengewicht auch das Schlackengewicht zu bestimmen. Zu diesem Zweck wurde vor dem Versuch das Tiegelgewicht neben den Gewichten der Einsatzstoffe ermittelt, nach dem Ver-

such das Gewicht des Tiegels mit Inhalt und das Gewicht des Metallregulus. Aus der Summe Tiegel + Regulus + Schlacke ergibt sich das Gewicht der Schlacke. Zur Prüfung der Mengen ist für jeden Versuch eine Stoffbilanz aufgestellt worden. Die Bilanzen ergeben einen Verlust, den Abbrand, der ebenfalls mittelbar dadurch festgestellt werden kann, daß von der Summe aus eingebrachtem Eisen und Eisenoxyd die Summe aus dem Gewicht des Regulus und der Schlacke abgezogen wird. Der Abbrand besteht aus Kohlenstoff und Sauerstoff. In den erschmolzenen Eisen- und Schlackenproben sind die Phosphorgehalte nicht immer gleichmäßig verteilt, daher wurden an je vier Stellen Proben zur Analyse entnommen und Mittelwerte festgestellt. Die Ergebnisse von vier Untersuchungen sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1.

Schmelze Nr.	Einsatz		Gew. des Regulus	Gew. der Schlacke	Abbrand	Mittl. P-Geh.		C-Geh.	Schmelztemp. dauer	
	Fe	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				im Eisen	in der Schlacke		Grad	min.
	g	g	g	g	g	%	%	%		
11	10	6,85	10,6635	4,8200	1,3665	0,75	0,77	0,1	1570	15
12	10	6,85	10,7056	4,8306	1,3138	0,68	0,64	0,1	1520	15
14	10	6,85	10,5720	4,9465	1,3315	0,80	0,52	0,15	1570	15
15	10	6,85	11,0300	4,3010	1,5190	0,72	0,59	0,01	1570	15

Die Versuchsergebnisse liefern die Werte zur Aufstellung einer Stoffbilanz, deren Ergebnisse eine Beurteilung der Zuverlässigkeit gestattet. Von den Beimengungen an Silicium und Mangan ist abgesehen worden. 10 g eingesetzte Eisenlegierung enthält entsprechend ihrer Zusammensetzung 0,467 g C, 0,108 g P und 9,43 g Fe. Das aufgegebene Eisenoxyd enthält 4,76 g Fe und 2,09 g O<sub>2</sub>. Die Gesamtmenge des Eisens im Einsatz ist 9,43 + 4,76 = 14,19 g. Die Summe der Legierungselemente im Einsatz ist 0,575 g C + P.

Während die Proben 11, 12 und 14 in einem Kryptolofen im offenen Tiegel erschmolzen wurden, ist Probe 15 eine Vakuumschmelze.

Die Gleichgewichtskonstante der Reaktion

$$K_p = \frac{[(FeO)_3P_2O_5]}{[P]^2 \cdot [FeO]^8}$$

hat Herty in der Weise berechnet, daß die Konzentration der in der Schlacke erhaltenen Stoffe in Mol auf 100 Gewichtseinheiten berechnet wurde, die Konzentration des Phosphors im Metallbade ist in Gewichts-

<sup>1)</sup> S. u. a. Osann, Bd. II, S. 51 u. 151; Stahl u. Eisen 6, 525 [1886]; Mitt. d. techn. Versuchsanstalt Berlin 1883, 31.

<sup>2)</sup> Trans. Amer. Inst. of Min. Met. Engs. 73, 1108 [1926]. Vgl. a. Stahl u. Eisen 46, 1597 [1926].

Tabelle 2.

Stoffbilanzen der Schmelzen:	11	12	14	15
Kohlenstoffmenge im Regulus . . . . .	$\frac{0,1 \cdot 10,66}{100} = 0,0106 \text{ g}$	0,0107	0,016	0,011
Phosphormenge im Regulus . . . . .	$\frac{0,75 \cdot 10,66}{100} = 0,0800 \text{ g}$	0,0730	0,081	0,079
Zusammen . . . . .	0,0906 g	0,0837	0,100	0,090
Eisenmenge im Regulus . . . . .	10,6635 g	10,626	10,47	10,94
Fe in der Schlacke verblieben . . . . .	$14,19 - 10,57 = 3,62 \text{ g}$	3,52	3,72	3,25
Abbrand an Sauerstoff . . . . .	$1,3665 - 0,4500 = 0,9165 \text{ g}$	0,8631	0,9315	1,069
O <sub>2</sub> in der Schlacke verblieben . . . . .	$2,09 - 0,92 = 1,17 \text{ g}$	1,2262	1,1585	1,021
Phosphormenge in der Schlacke . . . . .	$\frac{0,70 \cdot 4,82}{100} = 0,0337 \text{ g}$	0,0307	0,0257	0,0254
An P ist gebunden O <sub>2</sub> . . . . .	$\frac{0,0337 \cdot 80}{62} = 0,0435 \text{ g}$	0,0396	0,0335	0,0326
Sie bilden zusammen P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	$0,0337 + 0,0435 = 0,0772 \text{ g}$	0,0703	0,0595	0,058
Zur Bindung an Fe noch verfügbar O <sub>2</sub> . . . . .	$1,17 - 0,04 = 1,13 \text{ g}$	1,19	1,13	0,9884
Demgegenüber erforderlich . . . . .	$\frac{3,62 \cdot 16}{55,85} = 1,04 \text{ g}$	1,01	1,06	0,934
Summe Schlackenbestandteile . . . . .	4,737 g	4,60	4,84	4,241
Darin enthalten FeO gesamt . . . . .	$3,62 + 1,04 = 4,66 \text{ g}$	4,53	4,78	4,18
Zur Bildung von (FeO) <sub>3</sub> P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ist erforderlich FeO . . . . .	$\frac{2,16 \cdot 0,077}{142} = 0,117 \text{ g}$	0,106	0,09	0,0865
Insgesamt vorhanden FeO . . . . .	4,66 g	4,530	4,78	4,184
Überschuß an FeO . . . . .	4,543 g	4,424	4,69	4,097
Unterschied FeO . . . . .	$4,54 - 4,20 = 0,34 \text{ g}$	0,22	0,49	0,103
Berechnete Schlackenmenge . . . . .	4,824 g	4,78	4,84	4,24
Im Versuch ermittelte Schlackenmenge . . . . .	4,820 g	4,83	4,95	4,30
An (FeO) <sub>3</sub> P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> vorhanden . . . . .	$0,077 + 0,117 = 0,194 \text{ g}$	0,177	0,150	0,144
Entsprechend % der Schlackenmenge . . . . .	4,10 g	3,70	3,10	3,40

prozenten ausgedrückt. Nach C. Schwarz<sup>3)</sup> kann bei stark verdünnten Lösungen der prozentuale Gehalt dem Molenbruch verhältnismäßig gesetzt werden. Die so berechneten K-Werte sind in Tabelle 3 zu ersehen.

Der Durchschnitt aus diesen vier Werten ergibt ein  $K_p = 0,00172$ . Herty hat ebenfalls vier Werte veröffentlicht, nämlich 1,0100, 0,241, 0,461 und 0,595, woraus er den Durchschnitt  $K_p = 0,56$  ausrechnete. Dieser Wert weicht von dem eigenen stark ab. Aus den Einzelwerten Hertys sind die großen Schwankungen der Versuchsergebnisse zu erkennen, außerdem arbeitet er mit hohen Phosphorkonzentrationen, so daß der Gehalt der Schlacke

<sup>3)</sup> Stahl u. Eisen 50, 52 [1930].

Tabelle 3.

Schmelze Nr.	(FeO) <sub>3</sub> P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> in der Schlacke %	FeO %	P-Gehalt im Eisen %	K <sub>p</sub>	Temp. der Schmelze °C
11	4,10	95,90	0,75	0,0020	1570
12	3,70	96,30	0,68	0,0021	1520
14	3,10	96,93	0,80	0,00118	1570
15	3,40	96,60	0,72	0,00162	1570

an Phosphat etwa 50% und der Phosphorgehalt des Metalles rund 4% beträgt. Aus diesen Merkmalen läßt sich eine Begründung für die schlechte Übereinstimmung wohl ableiten. [A. 98.]

## Analytische Untersuchungen

### Zur mikrometrischen Bestimmung kleinster Quecksilbermengen.

Von ALFRED STOCK, HERMANN LUX, FRIEDRICH CUCUEL und HERBERT KÖHLE,

Chemisches Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.

(Eingeg. 2. Dezember 1932.)

Die von uns kürzlich beschriebene<sup>1)</sup>, aus einem von Bodnár und Szép angegebenen Verfahren entwickelte „mikrometrische“ Bestimmung kleiner Quecksilbermengen (bis herunter zu 0,01 γ Hg), bei der das Quecksilber elektrolitisch auf einem Kupferdraht abgeschieden, von diesem abdestilliert, zu einem Kügelchen vereinigt und mikrometrisch ausgemessen wird, hat sich im hiesigen Laboratorium und, wie wir erfuhren, auch anderwärts bewährt.

Die heutige Mitteilung<sup>2)</sup> behandelt die Vermeidung einiger Fehlerquellen, die besonders bei der Bestimmung aller kleinster Quecksilbermengen beachtet werden müssen.

<sup>1)</sup> Ztschr. angew. Chem. 44, 200 [1931], im folgenden als I bezeichnet.

<sup>2)</sup> Einzelheiten und weitere Versuchsdaten: Dissertationen F. Cucuel (Freiburg 1932) und H. Köhle (Karlsruhe 1933).

Bei der Analyse kann zu wenig Quecksilber gefunden werden:

1. Durch Verluste beim Austreiben des Chlors, das zum Aufschließen organischer Substanzen benutzt wurde.

2. Durch Verluste bei dem der Elektrolyse meist vorausgehenden Fällen des Quecksilbers als Sulfid, besonders aus salpetersaurer Lösung, wenn man gewisse Vorsichtsmaßnahmen außer acht läßt.

3. Durch unvollständige Aufschließung organischen Materials. Hierauf soll in einer späteren Veröffentlichung eingegangen werden.

4. Durch Vernachlässigung verschiedener schon in I beschriebener Maßnahmen während der Elektrolyse und des Destillierens. Eine schwache oder zu dichte elek-