

Bestimmung von Kupfer und Nickel in technischen Eisensorten mit weniger als 0,05% Cu und Ni. Der übliche Weg der chemischen Bestimmung, nach dem Ausäthern von 10 bis 20 g Eisen, ist umständlich und zeitraubend. Polarographisch wurde die Bestimmung nach dem etwas geänderten Ammoniakverfahren in 1 g gelöstem Eisen, auf 25 cm³, mit befriedigendem Erfolg durchgeführt (Tab. 3).

Schlußfolgerung.

Wenn auch das zunächst angestrebte Ziel der Bestimmung von Eisenbegleitern in Stählen in Gegenwart des großen Eisenüberschusses nicht erreicht werden konnte, so bieten die ausgearbeiteten Verfahren doch den Vorteil einer einfachen Arbeitsweise, die für alle Stähle gilt, gleichgültig, wie deren Zusammensetzung auch sei. Bei unlegierten und legierten Stählen, z. T. mit 18% W, sind die Verfahren der Ammoniak- oder Bariumcarbonattrennung ohne vorhergehende Filtration der Stahllösungen mit der gleichen Einfachheit der Durchführung und der gleichen Genauigkeit der Ergebnisse angewandt worden (Tab. 2).

Sowohl beim Verfahren der Ammoniaktrennung wie auch bei der Bariumcarbonattrennung ist die Zeitersparnis bei der Bestimmung von Kupfer, Nickel und Kobalt gegen-

über den üblichen Bestimmungsverfahren beträchtlich, besonders bei Reihenuntersuchungen, so daß die Zeit des Durchleitens von Stickstoff und des Entwickelns des photographischen Papiers nicht ins Gewicht fällt. Zudem sind die kleinen Stahleinwaagen von 0,1 g im allgemeinen sehr schnell gelöst. Für Betriebsanalysen läßt sich bei geeigneter Stufenform die Stufenhöhe aus der Beobachtung des Lichtzeigers auf einer Meßplatte mit genügender Genauigkeit ablesen und somit ein weiterer Zeitgewinn erzielen. Nicht unwesentlich für die Beurteilung des polarographischen Verfahrens wird für den Betriebschemiker die Einsparung an Säuren und Chemikalien sein. Die Durchführung der polarographischen Aufnahmen ist so einfach zu handhaben, daß nach Anleitung jeder Laborant dazu imstande ist.

Erwägt man Vor- und Nachteile bei der Anwendung des Polarographen zur qualitativen und quantitativen Stahlanalyse, so ist die Frage nach der Brauchbarkeit und Verwendungsmöglichkeit des Polarographen im Eisenhüttenlaboratorium zu bejahen. Allerdings bedarf es noch der Ausarbeitung weiterer Arbeitsvorschriften, um den Anwendungsbereich für das Eisenhüttenlaboratorium lohnend zu erweitern. [A. 31.]

Über den Aufschluß von Ferrophosphor (Auszug¹⁾)

Von Prof. Dr. F. A. HENGLEIN und Dr. K. STOECKERT

Mitteilung aus dem Institut für Chemische Technik der Technischen Hochschule Karlsruhe

Eingeg. 12. März 1937

Unter Ferrophosphor versteht man die legierungsartigen Verbindungen von Eisen mit Phosphor, welche bei der Herstellung von elementarem Phosphor als unvermeidliches Nebenprodukt anfallen. Die Verwendungsmöglichkeiten sind in den einzelnen Ländern verschieden; ein Teil geht in die Eisenhüttenindustrie, da man gefunden hat, daß ein geringer Phosphorzusatz Stahlblöcke bei tieferer Temperatur walzbar und Gußeisen dünnflüssiger, also leichter gießbar macht. Der größte Teil wandert in die Thomasstahlfabrikation, wo der Phosphor im Konverter oxydiert wird und in die Schlacke geht, so daß er dann als Thomasmehl, in dem der Phosphor verhältnismäßig geringen Wert hat, in den Handel kommt. Neuerdings, etwa von 1928 ab, sucht man daher das „Zwischenprodukt“ Ferrophosphor durch geeignete chemische Behandlung zu wertvolleren Stoffen, hauptsächlich Trialkaliphosphaten, weiter zu veredeln. Es ist klar, daß jeder Aufschluß des Ferrophosphors zunächst auf einer Überführung der beiden Bestandteile in höhere Wertigkeitsstufen beruhen muß. Als Oxydationsmittel können Schwefel, Chlor und Sauerstoff dienen, die als Elemente (O₂ bevorzugt in Form von Luft) in Anwendung gebracht werden können. Es kommen auch Verbindungen in Frage, die leicht Schwefel (z. B. Pyrit), Schwefel und Chlor (z. B. Schwefelchlorür) oder Sauerstoff (z. B. Wasser) abgeben.

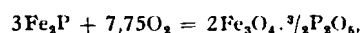
In der vorliegenden Arbeit wurde versucht, einige wichtige Aufschlußmethoden quantitativ nach verschiedenen

Seiten hin durchzuarbeiten, um für jede die Bedingungen des wirtschaftlichsten Arbeitens festzulegen; daneben sollten auch Wege für neue, bisher unberücksichtigte oder ganz unbekannte Aufschlußarten aufgezeigt werden.

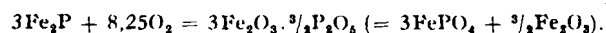
Als Ausgangsstoff wurde ein technisches Phosphoreisen (Riedel-de Haën) gewählt von der Zusammensetzung 25,23% P; 73,31% Fe; 0,51% Mn; 0,23% Si; es wurde in einer Porzellan-Kugelmühle zerkleinert, bis es vollständig durch ein Sieb Nr. 100 ging (DIN 1171, 10000 Maschen je Quadratcentimeter, höchste Maschenweite 0,06 mm). Es werden hier lediglich die Ergebnisse mitgeteilt. Versuchsanordnungen und Versuchszahlen sind ausführlich in der Originalarbeit (s. Beiheft) angegeben.

Bei der Oxydation durch Luft-Sauerstoff, die bei etwa 300° einsetzt und mit steigender Temperatur immer vollständiger verläuft, bis etwa bei 1200° ein Grenzwert erreicht ist, tritt bei 1000° ein ausgeprägtes Umsatzminimum auf. Es handelt sich hierbei um eine Bedeckungserscheinung, d. h. das Auftreten einer Oberflächenschicht, die die Diffusion des Sauerstoffs zu dem noch nicht oxydierten Ferrophosphor erschwert, die sich aber nur ausbilden kann, wenn rasch auf 950–1050° erhitzt wird. Dieses Temperaturgebiet ist darum zu vermeiden. Beginnt das bedeckende Reaktionsprodukt, basisches Eisenphosphat, zu schmelzen, so bricht die Schicht zusammen, O₂ kann wieder an den Ferrophosphor herandiffundieren, und der Umsatz steigt rasch auf hohe Werte.

Nach der Gewichtszunahme bei 1250° läßt sich folgende Reaktionsgleichung aufstellen:



bzw. bei niedrigeren Temperaturen:



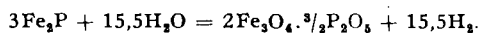
Das Eisen wird also zunächst zum dreiwertigen Zustand oxydiert und geht gegen 1300° in Magnetit über, d. h. $\frac{1}{3}$ des

¹⁾ Die ausführliche Arbeit erscheint als „Beiheft zu den Zeitschriften des Vereins Deutscher Chemiker Nr. 27“ und hat einen Umfang von 24 Seiten, einschl. zahlreicher Tabellen und 25 Abbildungen. Bei Vorausbestellung bis zum 25. Juni 1937 Sonderpreis von RM. 2,70 statt RM. 3,60. Zu beziehen durch den Verlag Chemie, Berlin W 35, Corneliusstr. 3. — Bestellschein im Anzeigenteil.

Eisens wird zweiwertig. Der Phosphor verbrennt zu Phosphorpentoxyd, da schon über 300° bei O₂-Überschuß andere Phosphoroxyside nicht mehr beständig sind. In welcher Form Eisen- und Phosphorpentoxyd miteinander verbunden sind, bleibt dahingestellt; auf chemischem Wege kann eine Entscheidung nicht getroffen werden. Die Reaktionswärmen betragen für 1 Mol = 142,7 g Fe₂P 347 bzw. 364 kcal.

Zusatzstoffe, wie CaCl₂, NaCl, Na₂CO₃, fördern tatsächlich, wie in der Literatur angegeben, die Oxydation. Sie bilden mit dem Eisenphosphat die entsprechenden Alkali- bzw. Erdalkaliphosphate, wodurch die reaktionsverhindernde Sperrschicht leichter schmelzbar wird. Auch geringe Mengen gegläuter Kieselsäure heben die Wirkung der Sperrschicht bei 1000° auf, und zwar werden die Umsatzwerte so hoch gesteigert, wie sie ohne das Auftreten der Sperrschicht zu erwarten wären. Die Kieselsäure wirkt hierbei hauptsächlich als Verdünnungsmittel, indem sie das Zusammensintern verhindert, in zweiter Linie durch Eisensilicatbildung. Eine Austreibung von P₂O₅ tritt erst bei 1750° ein. Als Katalysatoren kann man die Zusatzstoffe nicht bezeichnen, denn sie werden verbraucht und nicht wieder zurückgebildet.

Die Oxydation durch Wasserdampf setzt bei etwas höherer Temperatur ein als die durch Luftsauerstoff und erreicht gleiche Umsatzwerte bei jeweils um rd. 100° höheren Temperaturen. Farbe und Schmelzpunkt deuten darauf hin, daß das Reaktionsprodukt unterhalb 1200° ein anderes ist als bei der Oxydation mit Luft. Dort entsteht zunächst Eisen-(3)-phosphat, das erst gegen 1300° in Eisen-(2, 3)-phosphat übergeht. Wasserdampf bildet diese Verbindung bei allen Temperaturen, das Eisen liegt immer in Form von Magnetit vor. Ein Umsatzminimum tritt nicht auf. Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:



Danach verlangt 1 kg Ferrophosphor (Fe₂P) 0,65 kg Wasserdampf und liefert 0,81 m³ Wasserstoff. Die Reaktionswärme beträgt +37 kcal/Mol. Will man den Wasserstoff nicht gewinnen, etwa weil er an Ort und Stelle in genügender Menge zur Verfügung steht, so ist die Verwendung von Wasserdampf nicht notwendig; sie verursacht nur unnötigen Wärmeeinsatz, da man mit Luft das gleiche Ziel billiger erreicht. Die Patentangaben, die bei der Oxydation mit Wasserdampf Zusatz von O₂-haltigen Gasen (Luft) vorschlagen, haben somit keine praktische Bedeutung. Um aus Eisenphosphat wasserlösliche Phosphate zu gewinnen, muß es einem zweiten Aufschluß unterworfen werden — z. B. mit Alkalisulfid oder Sodalösung unter Druck oder Ammoniak + Kohlensäure, was der praktischen Ausführung der Oxydationsverfahren nachteilig im Wege steht.

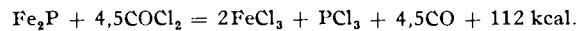
Chlor in statu nascendi (KClO₃ + Salzsäure) ergab einen Umsatz von rd. 40%. Bei Anwendung molekularen Chlors in siedendem Wasser (Umsatz 6%) erfolgte die Auflösung zur Hauptsache nicht durch das Chlor an sich, sondern in sekundärer Reaktion durch die bei der Hydrolyse des Chlormoleküls frei werdende Salzsäure; denn bei Anwendung von siedendem CCl₄ oder C₂H₂Cl₄ als Lösungsmittel für das Chlor beträgt der Umsatz nur noch 2,5%, da die Möglichkeit zur Hydrolyse fehlt. Die Chlorierung mit Chlorgas wird am besten zwischen 400 und 450° durchgeführt. Das Reaktionsprodukt, eine Doppelverbindung aus Eisen-(3)- und Phosphor-(3)-chlorid, muß dann auf eine der in der Patentliteratur angegebenen Weisen getrennt werden, z. B. indem man bei Gegenwart von Alkalichloriden PCl₃ abdestilliert (D. R. P. 622648). Der Umsatz erfolgt nach der Gleichung:



1 kg Fe₂P verbraucht hiernach 2,24 kg Chlor.

Wendet man statt Chlor Phosgen an so wird der Energiebedarf zur Phosgenspaltung aus der Energie der

Chlorierung bestritten, so daß die gesamte Reaktionsenergie geringer wird:

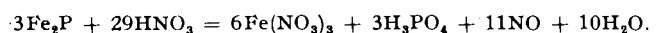


Da die Reaktionsprodukte die gleichen sind wie mit dem billigeren Chlor, bietet die Verwendung von Phosgen keine Vorteile.

Gasförmiger Chlorwasserstoff greift schwer an, so daß der Umsatz keine praktische Bedeutung haben kann; es entstehen Eisen-(2)-chlorid und Phosphorwasserstoff, der zum größten Teil wieder zerfällt. Der Gesamtumsatz ist gering, die Reaktionsgeschwindigkeit klein, nur ein unbedeutender Bruchteil des Phosphors geht in Trichlorid über, und die Werkstofffrage bereitet unter den nötigen Reaktionsbedingungen (800—1000°, strömender Chlorwasserstoff) größte Schwierigkeiten, da die Apparate vollkommen dicht sein müssen.

Der Aufschluß mit Salz-, Salpeter- und Schwefelsäure war bisher noch nicht ausgeführt worden. Wäßrige Salzsäure wirkt ganz anders auf Ferrophosphor ein als gasförmiger Chlorwasserstoff: das Eisen geht in Eisen-(2)-chlorid über, der Phosphor in phosphorige und Phosphorsäure, sowie spurenweise in Phosphorwasserstoff. Unterphosphorige und Unterphosphorsäure treten nicht auf. Für eine technische Verwertung eignet sich der Salzsäureaufschluß nicht, da in der anfallenden Lösung die Trennung von Eisen und Phosphorsäure nicht auf einfache und billige Art erfolgen kann.

Salpetersäure wirkt auf Ferrophosphor viel kräftiger ein als Salzsäure; die besten Ergebnisse liegen bei einer Säurekonzentration von 30%. Die oxydierende Wirkung ruft eine Passivierung hervor, die aber nur von einer gewissen Säuremenge ab eintritt. Bei kleinen Mengen konz. Säure nämlich entsteht durch die Reaktion so viel Wasser, daß die Säure unter 30% verdünnt wird, so daß sich die Eisenphosphathaut nicht bilden kann. Hochkonzentrierte Säure löst überhaupt kaum noch auf. Das Eisen wird stets zu Eisen-(3)-nitrat oxydiert, die Salpetersäure zu Stickoxyd reduziert, das sich bei Luftzutritt in NO₂ verwandelt. Der Phosphor geht in Phosphorsäure und phosphorige Säure über, und zwar ist der Gehalt an H₃PO₃ dem Gesamtumsatz umgekehrt proportional, so daß konz. Säure sehr viel H₃PO₃ bildet! Die Reaktion verläuft nach folgender Bruttogleichung:



1 kg Fe₂P verbraucht 4,27 kg wasserfreie Salpetersäure. Die Reaktionswärme beträgt für 1 Mol = 142,7 g Fe₂P 573 kcal. Da Versuche, das Eisen aus der anfallenden Lösung zu entfernen, ohne Erfolg waren, verliert auch dieser Aufschluß sein praktisches Interesse.

Die Schwefelsäure nimmt insofern eine besondere Stellung ein, als ihr hoher Siedepunkt Temperaturen gestattet, die bei Verwendung von Salz- oder Salpetersäure kostspielige Apparaturen und Werkstoffe verlangten. Wärmt man die Aufschlämmung von Ferrophosphor in kalter konz. Säure allmählich an, so tritt etwa bei 100° SO₂-Entwicklung ein; gleichzeitig erwärmt sich die Säure von selbst immer stärker und gerät unter Ausstoßen von Strömen von SO₂ und H₂S ins Kochen. Etwa 2/3 der Einwaage gehen bereits hierbei in Lösung, wasserfreies Eisen-(2)-sulfat wird abgeschieden. Nicht sämtlicher Phosphor wird sofort in Phosphorsäure übergeführt, doch verschwindet die phosphorige Säure sehr rasch und ist schon nach 40 min nicht mehr nachzuweisen. PH₃ wird nicht gebildet. H₂S wird zum größten Teil wieder zersetzt, so daß sich eine Menge Schwefel im Kühler abscheidet und die entweichenden Gase fast nur aus SO₂ bestehen. Die nötige Säuremenge beträgt 4—5 Gewichtsteile Monohydrat auf 1 Teil Ferrophosphor.

Für die praktische Verwertung kommt nur konz. Schwefelsäure in Betracht, die sämtlichen Phosphor in stark

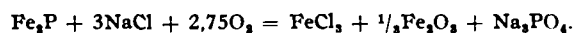
exothermer Reaktion zu Phosphorsäure oxydiert und das Eisen als wasserfreies Eisen-(2)-sulfat ausscheidet. Es fällt so ein fast eisenfreies Gemisch aus Schwefel- und Phosphorsäure an, das zu Mischdüngern Verwendung finden kann, z. B. durch Einwirkenlassen auf Phosphorit, wobei ein Gemisch aus Superphosphat und Doppelsuperphosphat entsteht. Das Eisensulfat kann als Unkrautbekämpfungsmittel verwandt oder zu Eisenrot verarbeitet werden. Seine Abtrennung von der Phosphor- und Schwefelsäure durch Filtration ist nur unter großen Verlusten an Phosphorsäure möglich; eine geeignete Trennungsmethode bietet das Abschleudern in einer Siebschleuder, wobei die Säure nach außen abfließt und nahezu säurefreies Eisensulfat zurückbleibt.

Wie die Löslichkeitsversuche ergeben, besteht der Ausgangsstoff mit 25,2% P nicht aus einer festen Lösung von Phosphor in Fe_2P , sondern aus $\text{Fe}_2\text{P} + \text{FeP}$, da der Löserückstand reines Fe_2P ist und auch der zuerst in Lösung gehende Teil ein Eisenphosphid sein muß.

Der Umsatz mit wäßrigen Ätzalkalilaugen wurde ohne (Reaktion I) und mit (Reaktion II) Zusatz von Sauerstoff im Autoklaven geprüft. Die Sauerstoffdrucke betrugen bis zu 300 at. Über 300° verlaufen beide Reaktionen vollständig, wobei diejenige bei Anwesenheit von O_2 überlegen ist, da sie höheren Umsatz und weniger Phosphit liefert. Vom Standpunkt der Warmwirtschaft und der Materialbeanspruchung ist sie demnach vorzuziehen, weil sie für einen bestimmten Umsatz niedrigere Temperaturen braucht. PH_3 wurde unter den herrschenden Versuchsbedingungen niemals nachgewiesen. Der für die Technik maßgebendste Unterschied zwischen den beiden Reaktionen beruht auf der Form, in der das Eisen des Ferrophosphors anfällt. Das hydratische Eisen-(2,3)-oxyd (Reaktion I) kann nach Vorschlägen der I. G. Farbenindustrie als Schmirgelpulver, zu Gasreinigungsmasse oder zur Reduktion zu Eisenschwamm verwendet werden. Reaktion II hingegen führt zum Eisen-(3)-hydroxyd (Eisenrot), das ein viel wertvolleres Reaktionsprodukt darstellt als das Eisenschwarz. Dieser Vorteil kann durch den bei der Reaktion I anfallenden Wasserstoff für die meisten Werke nicht ausgeglichen werden. Läßt man nach Beendigung des Aufschlusses den Autoklav ohne Schütteln erkalten, so setzt sich das Eisenoxyd zu Boden, und darüber kristallisiert reines Trialkaliphosphat aus, das sich leicht vom Eisenschlamm trennen läßt. Arbeitet man in einem kontinuierlichen Hochdruckapparat, so wird daraus eine heiß gesättigte

Lauge abgezogen, die beim Erkalten ohne weiteres reines Phosphat liefert. Alkalicarbonat ergeben geringere Umsätze als Hydroxyde.

Anstatt der bekannten Schmelzaufschlüsse mit Alkalisulfat oder -carbonat wurde der mit Alkalichlorid durchgearbeitet. Bei 1000° wird in guter Ausbeute Trialkaliphosphat gebildet; bei niedrigeren Temperaturen ist die Reaktionsgeschwindigkeit zu gering, unter 800° deshalb, weil NaCl erst bei 803° schmilzt; über 1000° ist der Dampfdruck des Chlorids so groß, daß es wegsublimiert und nicht zur Einwirkung kommt. Die Reaktionsgleichung lautet:



Eisen-(3)-chlorid sublimiert weg, und es hinterbleiben schwarze, glänzende Kristalle, die beim Zerreiben ein rotes Pulver geben und sich durch Analyse als Fe_2O_3 (Hämatit) erweisen. Der Chloridaufschluß besitzt wirtschaftliche Vorteile vor den anderen Schmelz- bzw. Sinterverfahren, da die Verarbeitungskosten von Alkalichlorid zu Sulfat oder Carbonat erspart werden.

Der Umsatz mit geschmolzenem Ätzalkali verläuft äußerst stürmisch und bietet keine Vorteile gegenüber dem Umsatz mit wäßrigen Lösungen unter Druck.

Was die wirtschaftlichen Aussichten der einzelnen Verfahren betrifft, so muß berücksichtigt werden, daß die Preise der Rohstoffe (Chlor, Alkalisalze, Säuren usw.) und Energien (Koks, Strom) geographisch verschieden sind und keine allgemeingültige Entscheidung erlauben. Es läßt sich aber mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit sagen, daß in Zeiten, in denen nicht wie heute der gesamte Ferrophosphor von der Stahlindustrie aufgenommen wird, der Umsatz mit konz. Schwefelsäure, der mit Chlor und der mit Ätzalkalilaugen unter Druck dem bisher ausgeübten Schmelzverfahren erfolgreich zur Seite treten werden; vom Standpunkt der Devisenwirtschaft aus sind Chlor und Alkalisalze als rein deutsche Erzeugnisse natürlich besonders zu empfehlen. Der Oxydation mit Luft oder Wasserdampf dürfte nach den gefundenen Ergebnissen keine Bedeutung beizumessen sein. Was schließlich die bereits bekannten Schmelzverfahren mit Alkalisalzen betrifft, so wird man Sulfate und Carbonate mindestens zum Teil durch Chlorid ersetzen, wodurch Arbeitskosten und Schwefelsäureeinfuhr erspart bleiben und die Gestehungskosten gesenkt werden können. [A. 51.]

Analytisch-technische Untersuchungen

Gesamtanalyse des Chromeisensteins und chromithaltiger feuerfester Stoffe

Von Dr.-Ing. WOLFRAM ERBER

Aus dem Institut für chemische Technologie anorganischer Stoffe an der T. H. in Wien

Eingeg. 22. März 1937

Angesichts der ständig zunehmenden Verwendung von Chromit¹⁾, vornehmlich in der Industrie der feuerfesten Erzeugnisse, und der sehr großen Zahl zumeist umständlicher und zeitraubender Analysenmethoden, welche sich aus der schwierigen Aufschließbarkeit des Chromerzes ergaben, schien es eine dankbare Aufgabe, ein Verfahren zu finden, das in bezug auf Kürze der Ausführungszeit sowie Billigkeit der Reagenzien die bisher gebräuchlichen übertrifft und an Genauigkeit nichts zu wünschen übrigläßt. Dieses Ziel konnte auf überraschend einfache Weise erreicht werden.

Zunächst möge jedoch eine kurze Zusammenstellung der Analysenverfahren, geordnet nach der chemischen

Zusammensetzung des Aufschlußmittels, die Vielfältigkeit der Arbeitsweisen beleuchten, wobei auf ein näheres Eingehen verzichtet werden mußte.

a) Saure Verfahren.

Der bereits 1862 von F. Genth²⁾ beschriebene Aufschluß mit Kaliumbisulfat wurde später vollständig verlassen, weil er stets unvollständig verläuft³⁾. Auf Rose⁴⁾ Beschreibung komme ich noch zurück. Erst in neuester Zeit greift Caeser⁵⁾ diesen Aufschluß wieder auf, muß aber neuerdings das Auftreten sehr schwer löslicher „basischer Sulfate“ feststellen, welche den Aufschluß erschweren.

²⁾ F. A. Genth, Chem. News **187**, 32 [1862].

³⁾ Duparc u. Leuba, Chemiker-Ztg. **28**, 518 [1904].

⁴⁾ Rose: Handb. d. analyt. Chemie, S. 379.

⁵⁾ Caeser, Ber. dtsch. keram. Ges. **16**, 515 [1935].

¹⁾ Statist. Jahrbuch des Deutschen Reiches 1936; s. a. Ullmann: Enzyklopädie d. techn. Chemie, 2. Aufl., Bd. 3, S. 381.