

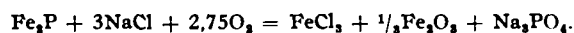
exothermer Reaktion zu Phosphorsäure oxydiert und das Eisen als wasserfreies Eisen-(2)-sulfat ausscheidet. Es fällt so ein fast eisenfreies Gemisch aus Schwefel- und Phosphorsäure an, das zu Mischdüngern Verwendung finden kann, z. B. durch Einwirkenlassen auf Phosphorit, wobei ein Gemisch aus Superphosphat 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 Wärmewirtschaft 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 wegschmilzt 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.

Der von *Classen*⁶⁾ beschriebene Aufschluß mit Salzsäure unter Druck wird der Umständlichkeit halber kaum angewandt. Der Aufschluß mit Überchlorsäure-Schwefelsäure, welcher zu den besten derzeit gebräuchlichen zählt, stammt von *Cunningham* und *McNeill*⁷⁾. Die Methode nützt den hohen Siedepunkt der stärksten Mineralsäure aus; sie wurde von *Smith*, *Vickers* und *Sullivan*⁸⁾ verbessert. Das von *J. Lurje*⁹⁾ beschriebene Verfahren bringt gegenüber dem *Cunninghamschen* nichts wesentlich Neues.

b) Alkalische Verfahren. *

Das alkalische Schmelzen von Chromerzen ermöglicht gleichzeitig die Oxydation des dreiwertigen Chroms zur sechswertigen Stufe, was für die maßanalytische Bestimmung erwünscht ist. Als Oxydationsmittel dienen Luftsauerstoff, Chlorat- bzw. Nitratzusatz, oder aber Natriumsuperoxyd, welches gleichzeitig als alkalisches Flußmittel wirkt und heute am meisten in Gebrauch steht. Da auch das alkalische Flußmittel verändert werden kann (Ätznatron, Soda, Magnesia, Ätzkalk, Natronkalk in verschiedenen Mischungen), ergibt sich eine große Zahl von Kombinationen, deren wichtigste erwähnt werden sollen. So verwendet *O. Brunck*¹⁰⁾ ein Gemisch von Ätznatron und Natronsalpeter, *H. und W. Biltz*¹¹⁾ lediglich Natriumsuperoxyd, desgl. *Treadwell*¹²⁾. Aus den sehr zahlreichen von *Fresenius*¹³⁾ mitgeteilten Literaturstellen über den Chromitaufschluß seien nur die wichtigsten erwähnt: *Blodget* und *Britton*¹⁴⁾ empfehlen ein Gemisch von Natronkalk und Kaliumchlorat, *Calvert*¹⁵⁾ ersetzt das Chlorat durch Nitrat, *Kayser*¹⁶⁾ verwendet Soda und Ätzkalk, *Christomanos*¹⁷⁾ Ätznatron und Magnesia bzw. Soda allein, an dieses Verfahren schließen sich *Duparc* und *Leuba* (l. c.) an. Eine Sonderstellung nimmt die von *Dittmar*¹⁸⁾ vorgeschlagene Mischung von Soda und Boraxglas ein. Die Methode wurde von *Nydegger*¹⁹⁾ ausgebaut und hat sich gut bewährt.

Die alkalischen Verfahren scheiden für eine rasche Gesamtanalyse aus, da sie die langwierige Abscheidung der Kieselsäure erfordern. Ferner ist beim alkalischen oxydierenden Aufschluß ein Angriff des Platintiegels kaum zu vermeiden; daß der Eisentiegel, welcher häufig für die Chrombestimmung benutzt wird, sowie der Porzellantiegel für die Gesamtanalyse nicht in Frage kommen, versteht sich von selbst. Von den sauren Verfahren krankt nun das *Cunninghamsche* an der Verwendung der verhältnismäßig teuren Überchlorsäure, sowie an der für die weitere Verwendung des Filtrates ungünstigen großen Schwefelsäuremenge; ferner ist häufig ein Schmelzen des Rückstandes mit Soda und Borax nicht zu umgehen.

⁶⁾ *Classen*: Ausgewählte Methoden d. analyt. Chemie, S. 619, 623.

⁷⁾ *Cunningham* u. *McNeill*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 1, 70 [1929].

⁸⁾ *Smith*, *Vickers* u. *Sullivan*, J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 54, Trans. 362 [1935].

⁹⁾ *J. Lurje*, Sawodskaja Laboratorija 1932, Nr. 3.

¹⁰⁾ *O. Brunck*: Quantitative Analyse, S. 136.

¹¹⁾ *H. u. W. Biltz*: Ausführung quantitativer Analysen, S. 216.

¹²⁾ *Treadwell*: Lehrbuch d. analyt. Chemie, 11. Aufl., S. 573.

¹³⁾ *Fresenius*: Anleitung zur quant. chem. Analyse 2, S. 354.

¹⁴⁾ *Blodget* u. *Britton*, Chem. News 21, 266 [1870].

¹⁵⁾ *Calvert*, Dingers polytechn. J. 125, 466 [1852].

¹⁶⁾ *Kayser*, Z. analyt. Chem. 15, 187 [1876].

¹⁷⁾ *Christomanos*, ebenda 17, 249 [1878].

¹⁸⁾ *Dittmar*, ebenda 18, 126 [1879].

¹⁹⁾ *Nydegger*, diese Ztschr. 24, 1163 [1911].

Eine Nachprüfung des Kaliumbisulfataufschlusses zeigte jedoch, wie schon *Rose* (l. c.) beobachtet hatte, die Bildung eines schwerlöslichen Rückstandes, welcher einen vollständigen einmaligen Aufschluß hindert, woran die Verwendung von Bisulfat bisher gescheitert war. Eine Analyse dieses gelben, kristallinen Rückstandes, der sich in Wasser nur sehr schwer und auch in Salzsäure nur nach längerem Kochen löst, ergab jedoch, daß es sich nicht, wie meist vermutet, um „basische Sulfate“ handelt, sondern um ein wasserfreies Kaliumchromdoppelsalz von der stöchiometrischen Zusammensetzung $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$. Vor der Analyse wurde das Salz getrocknet, gewogen und durch Lösen in Salzsäure von unaufgeschlossenem Chromerz abgetrennt. Hiermit schien die Ursache des Mißlingens des Kaliumpyrosulfataufschlusses aufgeklärt und der weitere Weg vorgezeichnet zu sein. Das Kaliumbisulfat wurde durch Natriumbisulfat bzw. -pyrosulfat ersetzt, welcher Versuch von vollem Erfolg begleitet war.

Aufschluß mit Natriumpyrosulfat.

Die Verwendung von Natriumpyrosulfat als Aufschlußmittel beschleunigt die Arbeitsweise derart, daß die Bestimmung der Kieselsäure in 30 min erledigt sein kann. Da die nasse Oxydation des Chroms, sei es mit Ammonpersulfat in saurer, sei es mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung, ebenfalls in ganz kurzer Zeit möglich ist, so ist der saure Aufschluß sogar für die Einzelbestimmung des Chroms den alkalischen vorzuziehen. Dieses rasche Arbeiten ermöglichen vor allem drei Umstände: 1. Geht der Aufschluß in wenigen Minuten vor sich; kurz nach Erscheinen der weißen Schwefeltrioxydnebel ist er vollständig. 2. Löst sich die Schmelze in Wasser in kürzester Zeit auch ohne Zusatz von Säure; es bleibt rein weiße Kieselsäure zurück, so daß ein mehrmaliger Aufschluß unnötig ist. 3. Ist das stets vorgeschriebene feinste Zerkleinern der Substanz entbehrlich, wodurch eine ganz wesentliche weitere Zeitersparnis erzielt wird. Außerdem enthält das Filtrat der Kieselsäure keine für die Weiterverarbeitung schädlichen Stoffe.

Man verfährt zweckmäßig so, daß man Natriumbisulfat (etwa 5 g) vorerst im Platintiegel entwässert, wobei das unvermeidliche Verspritzen nichts schadet, sodann die Einwaage (etwa 0,5 g) zugibt, unter ständigem Umschwenken des Tiegels auf Rotglut erhitzt, unter Umschwenken erstarren läßt und die Schmelze in Wasser löst; das Filtrat der Kieselsäure wird zweckmäßig im 500 cm³-Meßkolben aufgefüllt. Für die Bestimmung des Chroms und Eisens sowie für die Summe Eisen, Aluminium, Chrom werden aliquote Teile verwendet, Calcium und Magnesium werden in bekannter Weise bestimmt. Die Bestimmung des Eisens wird zweckmäßig mit der des Chroms verbunden, indem man den Niederschlag, der sich bei der alkalischen Oxydation des Chroms mit Kaliumpermanganat bildet, in Salzsäure löst, wobei der Braunstein nicht stört, und nach *Reinhardt* titriert.

Die Arbeitsweise wurde mehrfach an vorgebrannten, hochfeuerfesten Erzeugnissen mit hohem und niedrigem Chromitgehalt sowie an Chromeisenstein erprobt. [A. 49.]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Münchner Chemische Gesellschaft.

456. Sitzung

am 22. April 1937 im chemischen Staatslaboratorium.

Vorsitzender: H. Fromherz.

Doz. Dr. F. Klages, München: „*Neue Versuche zur Synthese des Rohrzuckers*“. (Gem. mit R. Niemann.)

Zur Aufklärung der sterischen Verhältnisse bei den bisherigen Versuchen einer Rohrzuckersynthese und der Konfiguration des Rohrzuckers selbst ist eine sterisch übersichtlich verlaufende Synthese wünschenswert. Es wurden daher die dahin zielenden Versuche wiederaufgenommen, unter besonderer Berücksichtigung folgender Gesichtspunkte: 1. wurde

versucht, von neuem, sterisch bereits richtig angeordnetem Ausgangsmaterial auszugehen, 2. wurde die neue Quecksilberacetat-Methode von *Zemplén* zur Lösung der Aufgabe mit herangezogen, und vor allem wurden 3. bei sämtlichen untersuchten Reaktionen an Hand von Modellversuchen die sterischen Verhältnisse eingehend untersucht, um aus dem Verlauf der Reaktionen auch konfigurative Schlüsse ziehen zu können. — Als wichtigstes Ergebnis wurde gefunden, daß bei sämtlichen bekannten synthetischen Reaktionen die als Ausgangsmaterial verwandte Hydroxylverbindung eine Gleichgewichtseinstellung zwischen α - und β -Form erleidet, also die Synthese auf dieser Seite sterisch nicht in eine gewünschte Richtung gelenkt werden kann. Dieses Gleichgewicht liegt sowohl auf der Glucose- als auch auf der Fructoseseite für die Rohrzuckersynthese denkbar ungünstig, so daß es ausgeschlossen ist, daß *Pictet* und *Vogel* unter den von ihnen angegebenen Be-