

Methode zur Bestimmung von Eisenoxyd und Thonerde in Phosphaten.

Von

Eugen Glaser.

Mittheilung von Dr. O. Güssefeld aus dem Fabriks-Laboratorium von Emil Güssefeld, Hamburg.

Die Methode zur Bestimmung von Eisenoxyd und Thonerde in Phosphaten, wie sie augenblicklich angewendet wird, ist nicht bei allen Phosphaten anwendbar und deshalb nicht gut brauchbar. Namentlich in den letzten Jahren, seitdem sich das Somme- und Belgische Phosphat Eingang bei uns verschafft hat, fiel die Mangelhaftigkeit der Methode besonders auf. In ein und derselben Probe sind die Resultate abhängig von der Menge Essigsäure, die man individuell mehr oder weniger anwendet¹⁾. Je mehr Essigsäure zugesetzt wird, desto mehr löst sich phosphorsaure Thonerde. Deshalb sind die Laboratorien gezwungen, um gleichartige Resultate zu erhalten, mit ganz bestimmten Mengen Essigsäure zu arbeiten. Wenn die salpetersaure bez. die salzsaure Phosphatlösung mit Ammoniak gefällt worden ist, so wird bekanntlich schwach angesäuert, und man erhält nun abweichende Resultate, je nachdem noch 5 oder 10 oder noch mehr Tropfen zugesetzt werden.

Die sogenannte conventionelle Methode geht dann folgendermassen weiter. Der zurückbleibende Niederschlag wird abfiltrirt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und dann mit Salzsäure auf dem Filter gelöst. Zu der salzsauren Lösung wird etwas Phosphorsalzlösung zugesetzt, wieder ammoniakalisch gemacht, mit Essigsäure angesäuert und dasselbe empirisch gewählte Quantum Essigsäure zugesetzt. Der wieder abfiltrirte Niederschlag wird ausgewaschen, geglüht, gewogen und die Hälfte der gefundenen phosphorsuren Salze als Eisenoxyd + Thonerde in Rechnung gestellt. Das nennt man die conventionelle Methode!

So kommt es, dass Differenzen von 1 bis 3 Proc. Eisenoxyd + Thonerde in ein und derselben Probe entstehen. An diesen grossen Differenzen ist aber nicht nur die Löslichkeit der phosphorsuren Thonerde in Essigsäure schuld, sondern es wirkt noch ein anderer Umstand mit, der darauf zurückzuführen ist, dass nicht alles Eisenoxyd + Thonerde an Phosphorsäure gebunden ist.

¹⁾ Die Differenzen sind erklärlich, wenn man annimmt, dass phosphorsaure Thonerde in Essigsäure löslich ist.

Wenn eine solche Phosphatlösung mit Ammoniak gefällt wird, so werden Kalk und Magnesia als phosphorsaure Salze gefällt; Eisenoxyd + Thonerde werden ebenfalls als phosphorsaure Salze gefällt, falls die Menge der Phosphorsäure genügend gross ist. Letzteres ist aber nicht immer der Fall, und dann entsteht zum Theil Eisenoxydhydrat und Thonerdehydrat, welche letztere ebenfalls in einem Überschuss von Essigsäure löslich sind und bei der Analyse ganz oder theilweise verloren gehen. Ausserdem wirkt nun aber das entstandene Essigsäure-Eisenoxyd und Thonerde abermals lösend auf das phosphorsaure Eisenoxyd und Thonerde, so dass Fehler in der Analyse unvermeidlich sind und die Methode unbrauchbar machen. Nimmt der Analytiker jedoch zu wenig Essigsäure, so wird überhaupt Kalk mitgefällt und das Resultat ist ebenfalls unbrauchbar.

Nach dem so eben Ausgeführten werden bei der conventionellen Methode Fehler gemacht, die um so grösser werden, je mehr Essigsäure zur Lösung angewendet wird und Eisenoxyd und Thonerde als solche in einem Phosphat enthalten sind. — Deshalb wird bei Somme, belgischen und ähnlichen Phosphaten stets ein zu niedriges Resultat erhalten. Dieser Umstand veranlasste mich, nähere Untersuchungen zur Auffindung einer besseren Methode anzustellen.

Es kam mir darauf an, eine Methode auszuarbeiten, bei der die Essigsäure ganz vermieden wird, und dieses ist auf folgende Weise zu erreichen gewesen. Man trennt den Kalk von der Phosphorsäure quantitativ durch Schwefelsäure unter Zusatz von Alkohol. Auf diese Weise können dann phosphorsaures Eisenoxyd und phosphorsaure Thonerde frei von Kalk und Magnesia durch Ammoniak gefällt werden.

Alkohol-Methode.

5 g Phosphat werden in bekannter Weise in 25 cc Salpetersäure von 1,2 spec. G. und in etwa 12,5 cc Salzsäure von 1,12 spec. G. gelöst und auf 500 cc gebracht. 100 cc Filtrat gleich 1 g Substanz werden in $\frac{1}{4}$ Literkolben gebracht, dazu kommen 25 cc Schwefelsäure von 1,84 spec. G.

Man lässt den Kolben etwa 5 Minuten stehen und schüttelt ihn einige Male, setzt dann etwa 100 cc Alkohol (95 proc.) zu und kühlt den Kolben ab, füllt dann mit Alkohol bis zur Marke auf und schüttelt gut durch. Hierbei findet Contraction statt. Nun lüftet man den Stöpsel und füllt abermals mit Alkohol bis zur Marke auf und schüttelt von Neuem. Nach halbstündigem

Stehen wird filtrirt. 100 cc Filtrat gleich 0,4 g Substanz werden in einer Platinschale eingedampft, bis der Alkohol fort ist. Die alkoholfreie Lösung wird in einem Becherglase mit etwa 50 cc Wasser versetzt und zum Kochen erhitzt. Nun setzt man zu der Lösung Ammoniak bis zur alkalischen Reaction, aber um ein zu starkes Aufbrausen zu vermeiden, nicht während des Kochens.

Das überschüssige Ammoniak wird weggekocht. Man lässt erkalten, filtrirt ab, wäscht mit warmem Wasser aus, glüht und wägt phosphorsaures Eisenoxyd + phosphorsaure Thonerde. Nach dieser Methode kann man die Bestimmung in 1½ bis 2 Stunden bequem ausführen.

Ich habe nun die Methode geprüft; indem ich reinen phosphorsauren Kalk in Salpetersäure löste und einmal mit einer bestimmten Menge Eisenoxyd, dann mit einer bestimmten Menge Thonerde und zuletzt mit einem Gemisch von Eisenoxyd und Thonerde versetzte. Die Resultate habe ich in folgender Übersicht zusammengestellt:

		Gefunden Fe ₂ O ₃ P ₂ O ₅ Proc.	Berechnet *) Fe ₂ O ₃ Proc.
Reiner Ca ₃ P ₂ O ₈ mit 3,1 Proc. Fe ₂ O ₃	I	5,88	3,11
	II	5,83	3,09
	III	5,83	3,09
		Gefunden Al ₂ O ₃ P ₂ O ₅	Berechnet Al ₂ O ₃
Reiner Ca ₃ P ₂ O ₈ mit 2 Proc. Al ₂ O ₃	I	4,53	1,90
	II	4,53	1,90
	III	4,58	1,92
		Gefunden Al ₂ O ₃ P ₂ O ₅ + Fe ₂ O ₃ P ₂ O ₅	Gefunden **) Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃
Reiner Ca ₃ P ₂ O ₈ mit 10,59 Proc. Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	I	21,00	10,50
	II	20,84	10,42
	III	20,80	10,40
Reiner Ca ₃ P ₂ O ₈ mit 5,29 Proc. Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	I	10,32	5,16
	II	10,52	5,26
	III	10,56	5,28
Reiner Ca ₃ P ₂ O ₈ mit 3,39 Proc. Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	I	6,48	3,24
	II	6,54	3,27
	III	6,80	3,40

*) Berechnet aus dem gefund. Fe₂ O₃ P₂ O₅ bez. der Al₂ O₃ P₂ O₅.

**) Gefunden durch Halbirung d. Al₂ O₃ P₂ O₅ + Fe₂ O₃ P₂ O₅.

Alsdann wurden Vergleichsanalysen an- gestellt zwischen der Alkohol- und der sogenannten conventionellen Methode. Zu diesem Zweck wurde ein Guano, frei von Eisenoxyd und Thonerde, gewählt. Die Untersuchungen wurden ebenso ausgeführt, wie beim reinen phosphorsauren Kalk, und die Resultate in der folgenden Tabelle zu- sammengefasst.

		Alkohol-Methode		Conventionelle M.	
		Gefunden Fe ₂ O ₃ P ₂ O ₅ Proc.	Bere- chnet *) Fe ₂ O ₃ Proc.	Gefunden Fe ₂ O ₃ P ₂ O ₅ Proc.	Bere- chnet *) Fe ₂ O ₃ Proc.
Jarvis Guano mit 5,56 Proc. Fe ₂ O ₃	I	10,38	5,50	9,42	4,99
	II	10,34	5,47	8,10	4,29
	III	10,24	5,42	8,34	4,42
		Gefunden Al ₂ O ₃ P ₂ O ₅	Be- rechnet Al ₂ O ₃	Gefunden Al ₂ O ₃ P ₂ O ₅	Be- rechnet Al ₂ O ₃
Jarvis Guano mit 3,4 Proc. Al ₂ O ₃	I	8,18	3,43	6,16	2,59
	II	8,12	3,41	6,00	2,52
	III	7,84	3,30	5,96	2,50
		Gefunden Fe ₂ O ₃ P ₂ O ₅ + Al ₂ O ₃ P ₂ O ₅	Gefun- den **) Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃	Gefunden Fe ₂ O ₃ P ₂ O ₅ + Al ₂ O ₃ P ₂ O ₅	Gefun- den **) Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃
Jarvis Guano mit 6,49 Proc. Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃	I	12,90	6,45	11,62	5,81
	II	12,83	6,42	10,18	5,09
	III	12,89	6,44	10,10	5,05

*) Berechnet aus dem gefundenen Fe₂ O₃ P₂ O₅ bez. der Al₂ O₃ P₂ O₅.

**) Gefunden durch Halbirung des Fe₂ O₃ P₂ O₅ + Al₂ O₃ P₂ O₅.

Die Alkohol-Methode lieferte danach gut mit den berechneten Mengen übereinstim- mende Zahlen; ich ging nun dazu über, einige der gangbarsten Phosphate, besonders derjenigen, die das Eisenoxyd und die Thon- erde als solche enthalten, auf die conven- tionelle und die Alkohol-Methode vergleichs- weise zu prüfen:

	Ca ₃ P ₂ O ₈ Proc.	Conventi- nelle Me- thode Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃ Proc.	Alkohol- Methode Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃ Proc.	
Somme Ph.	65,5	2,10	4,62	I
		2,66	4,44	II
			4,56	III
Somme Ph.	72,5	1,64	2,78	I
		2,00	2,64	II
			2,64	III
Carolina Ph.	60,99	2,38	3,00	I
		2,54	3,13	II
Belgisches Ph.	66,00	1,80	2,26	I
		1,50	2,24	II
Belgisches Ph.	57,00	1,94	3,00	I
		1,68	3,03	II
Somme Ph.	78,6	0,86	1,73	I
		0,99	1,62	II
Somme Ph.	76,4	0,86	1,90	I
			1,88	II
Somme Ph.	67,0	1,37	4,33	I
		2,40	4,28	II
Canada Ap.	80,00	0,39	1,09	I
Carolina Ph.	62,00	1,37	2,52	I
			2,62	II
Carolina Ph.	65,00	1,40	2,50	I
			2,60	II

Aus diesen vergleichenden Analysen kann man also ersehen, dass die conventionelle Methode zu niedrige Resultate gibt. Man kann thatsächlich, wenn nach der conventionellen Methode gearbeitet wird, in den Filtraten Eisenoxyd und Thonerde in grosser Menge nachweisen. Durch die Alkohol-Methode werden sämmtliche Fehler, die bei der conventionellen Methode gemacht werden können, vermieden, und glaube ich dieselbe als allgemein anwendbar empfehlen zu können.

Die Götz'sche Phosphorbestimmung.

Von

Karl Bormann.

Geheimrath Wedding¹⁾ veröffentlichte i. J. 1887 die Götz'sche Methode, den Phosphor im Stahl durch Schleudern zu bestimmen. In dem Aufsatz ist gesagt, dass die Methode sich nur für kohlenstoffarme Stahlsorten eignet und dass man, bei einer Einwage von 1,2 g den Phosphorgehalt direct nach dem Schleudern am graduirten Röhrchen ablesen kann. Ich bin zu anderen Ergebnissen gelangt und übergebe dieselben hiermit auf Wunsch mehrerer Collegen der Öffentlichkeit.

1,2 g Stahl werden in einem neuen Becherglase von ungefähr 100 bis 125 cc Inhalt in 25 cc Salpetersäure (900 cc Salpetersäure 1,4 + 100 aq.) gelöst, soweit wie möglich concentrirt, bei Flusseisen mit 8, bei Schienenstahl und Federdraht mit 16 Tropfen übermangansaurem Kali oxydirt, das ausgeschiedene Mangansuperoxyd mit 5 bez. 10 Tropfen Salzsäure von 1,19 spec. Gew. gelöst, die überschüssige Salzsäure verjagt und die Lösung soweit als möglich concentrirt. Zu dieser heissen Lösung werden 10 cc einer 25proc. Lösung von salpetersaurem Ammon, darauf 25 cc Finkener'scher Molybdänlösung gesetzt und der Inhalt des Becherglases in das Schleudergefäss mit 25proc. salpetersaurem Ammon gespült.

Für die Aufnahme der Flüssigkeit nebst Niederschlag hat man das graduirte Röhrchen des Schleudergefässes vorher bis zur Mündung in den conischen Theil mit ganz schwach saurem, 25proc. salpetersaurem Ammon gefüllt, wobei zu beobachten ist, dass

in der Flüssigkeitssäule keine Luftblasen enthalten sind. Nachdem man ungefähr eine Minute lang die Flüssigkeit tüchtig durchgeschüttelt hat, füllt man das Schleudergefäss bis zum Rande mit 25proc. salpetersaurem Ammon, bringt das Schleudergefäss in den Becher und diesen in den Eimer der Brauns'schen Centrifuge. Ein Schliessen der Gefässe ist zwecklos, da ein Auslaufen der Flüssigkeit ausgeschlossen ist.

Die Maschine²⁾, welche ich für unsere Zwecke habe bauen lassen, ist derart eingerichtet, dass jeder Eimer einen Becher mit sieben Schleudergefässen aufnehmen kann, sodass also 14 Bestimmungen auf einmal geschleudert werden können. Die Proben werden zwei Minuten lang mit einer Geschwindigkeit von 1200 Umdrehungen in der Minute bei einer Übersetzung von 1:10 geschleudert. Nach dieser Zeit wird die Maschine durch kräftiges Bremsen möglichst schnell zum Stillstand gebracht. Man erreicht dadurch, dass die Kuppe des Niederschlags sich schön wagerecht dem Auge darbietet.

Die abgelesenen Theilstriche durch 2 dividirt ergeben den Phosphorgehalt in hundertstel Procenten.

Die Schleudergefässe habe ich nach nebenstehender Form (Fig. 216) von Franz Müller, Geissler Nachf. in Bonn anfertigen lassen. Dieselben fassen ungefähr 60 bis 70 cc. Das graduirte Röhrchen ist bei 0,2 cc Inhalt in 40 Theile getheilt bei einer ungefähren Länge von 40 mm.

Ist richtig gearbeitet worden, so bleiben weder im Becherglase noch im Schleudergefässe an den Wandungen Niederschlagstheilchen hängen und die geschleuderte Flüssigkeit erscheint krystallklar.

Der hohe oder niedrige Kohlenstoffgehalt des Stahls beeinträchtigt die Richtigkeit in keiner Weise, da sein schädlicher Einfluss durch das übermangansaure Kali aufgehoben wird. Anders verhält es sich mit dem Silicium.

Auch dieses beeinflusst die Richtigkeit nicht, sobald der Gehalt 0,25 Proc. nicht übersteigt; tritt letzteres ein, so scheidet sich die Kieselsäure gelatinös aus und verbietet sich ein Schleudern ohne Abscheiden der Kieselsäure von selbst.

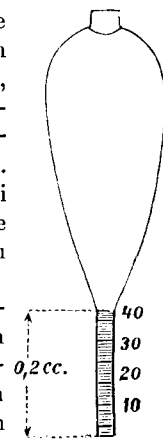


Fig. 216.

¹⁾ Staleisen 1887 No. 2; Jahresber. 1887 S. 262.

²⁾ Maschinenfabrik Leopold Ziegler, Berlin N.