

Zur Phosphatanalyse.

Von

Dr. R. Jones.

Über die Bestimmung des Eisenoxyds und der Thonerde in den Phosphaten nach der Glaser'schen Methode (d. Z. 1889, 636) hatte Schreiber dieses in der Chemikerzeitung 1890 No. 17 einige Erfahrungen mitgetheilt, auf Grund deren er dieselbe bestens empfahlen konnte. Bei ihrer fortgesetzten Anwendung ergaben sich noch einige Verbesserungen, von welchen den Herren Fachgenossen hiermit behufs Prüfung Kenntniss gebe.

Nach Glaser soll man 5,000 g Phosphat mit Salz- und Salpetersäure zu 500 cc lösen, 100 cc dieser Lösung = 1,000 g in einem Viertelliterkolben mit 25 cc Schwefelsäure von 1,84 (also reines Monohydrat) mischen und unter Umrühren 5 Minuten stehen lassen. Darauf werden 100 cc 95 proc. Alkohol zugegeben und nach dem Umschütteln und Abkühlen mit Alkohol bis zur Marke aufgefüllt. Das letztere muss so oft wiederholt werden, als noch Volumverminderung stattfindet. Bis zum Filtriren lässt Glaser $\frac{1}{2}$ Stunde stehen, jedoch ist es sicherer, damit 3 Stunden und länger zu warten, da sich sonst häufig noch schwefelsaurer Kalk aus dem Filtrat abscheidet. Von dem Filtrat verwendet Glaser 100 cc = 0,4 g zur weiteren Bestimmung.

Die Verwendung eines so grossen Überschusses Schwefelsäure, etwa 45 g Monohydrat auf 1 g Substanz, ist durch Nichts gerechtfertigt und erschwert nur die weitere Arbeit. Selbst wenn die zu untersuchende Substanz aus reinem Calciumoxyd bestände, würden 2 cc Monohydrat zur vollständigen Ausfällung mehr als genügen. Ich verwende daher, des leichteren Abmessens wegen, statt der conc. Schwefelsäure von 1,84 spec. Gew. eine im Verhältniss von 1:5 verdünnte Säure und nehme davon auf 1 g Substanz 10 cc = 2 cc Monohydrat gegen 25 cc nach Glaser.

Ferner benutzt Glaser zur Bestimmung der Sesquioxyde 0,4 g. Dies ist, da die Phosphate selten über 4 Proc. davon enthalten, manche sogar kaum 1 Proc., etwas wenig. Die erhaltenen Niederschläge wiegen häufig genug unter 10 mg, etwaige Fehler multiplizieren sich bedeutend; dazu kommt noch, dass man von einer alkoholischen Flüssigkeit nie so genau pipettiren kann, wie von einer wässrigen.

Alle diese Erwägungen führten zu folgender Änderung der Vorschrift: 10 g Substanz

werden mit Salpetersalzsäure zu 500 cc gelöst. 50 cc dieser Lösung = 1 g Substanz werden in einem Becherglase auf die Hälfte eingedampft, noch heiss mit 10 cc verdünnter Schwefelsäure (1:5) versetzt, umgerührt, 150 cc Alkohol zugesetzt und nach nochmaligem Umrühren mindestens 3 Stunden stehen gelassen. Der schwefelsaure Kalk wird auf einem Filter gesammelt und mit Alkohol ausgewaschen. Filtrirt wird in einen Erlenmeyer'schen Kolben von 4 bis 500 cc Inhalt. Das Auswaschen ist beendet, wenn die letzten 10 Tropfen nach Verdünnen mit dem gleichen Volumen Wasser durch einen Tropfen Methyloangelösung nicht mehr geröthet werden. Eine kleine Wasserluftpumpe leistet beim Auswaschen gute Dienste. Den schwefelsauren Kalk schüttet man noch feucht in eine Platinschale, legt das Filter darauf, brennt den Spiritus weg und glüht bei mässiger Flamme bis zum constanten Gewicht. Der geglühte schwefelsaure Kalk ist nicht hygroskopisch genug, um das Arbeiten in offener Schale zu erschweren.

Von dem Inhalt des Kolbens wird der Alkohol abdestillirt. Derselbe ist mit Salz- bez. Salpetersäure und deren Zersetzungssproducten verunreinigt, und kann erst nach nochmaliger Destillation über Soda wieder benutzt werden.

Der Destillationsrückstand wird in ein Becherglas gespült, mit Ammoniak schwach übersättigt und darauf erhitzt, bis alles Ammoniak wieder verjagt ist. Dies letztere ist sehr wesentlich, da sonst dem Eisenphosphatniederschlag Magnesia sich beimischt.

Derselbe wird auf einem Filter gesammelt, die am Glase haftenden Reste vermittels des Wischers und kalten Wassers. Ausgewaschen wird viermal mit kochendem Wasser, welches man mit der umgekehrten Spritzflasche aufgiest, um den Niederschlag nicht aufzurühren. Auf diese Weise erhält man stets klare Filtrate; wer noch sicherer gehen will, kann nach dem Vorschlage von Fresenius dem Waschwasser etwas salpetersaures Ammon zusetzen, das selbstverständlich nicht sauer sein darf.

Im Filtrat fällt man durch Übersättigen mit Ammoniak und zwölfstündiges Stehenlassen die Magnesia; Phosphorsäure, etwa vorhandene Alkalien und Schwefelsäure bestimmt man nach den alten bekannten und bewährten Methoden aus der ursprünglichen Lösung.

Manche Chemiker ziehen es vor, Eisenoxyd + Thonerde statt in ihrer Verbindung mit Phosphorsäure als Oxydhydrat zu fällen, und hat Stutzer (d. Z. 1890 S. 43) das bezügliche Verfahren genau beschrieben. Für

das Eisenoxyd wäre entschieden, ceteris paribus, die Fällung als Oxydhydrat derjenigen als Phosphat vorzuziehen, nicht aber für die Thonerde. Dieselbe fällt aus organische Substanz enthaltenden Lösungen überhaupt nicht oder doch sehr unvollständig, und aus von solchen freien Lösungen auch erst nach längerer Zeit. Der Schluss meiner schon erwähnten Mittheilung, welcher lautete: „Combinirt man beide Methoden und fällt phosphorsaures Eisenoxyd + Thonerde nach Glaser und aus diesen die reinen Oxydhydrate nach Stutzer, so dürfte die Bestimmung von jedem Einwand frei sein“ — muss also noch den Zusatz erhalten: „wenn die Lösung frei von organischer Substanz ist“.

Da aber in den zahlreichen Bestimmungen der beiden Sesquioxide als Phosphat nach Glaser, welche inzwischen in unserem Laboratorium ausgeführt wurden, das Auswaschen des Niederschlags auf die oben beschriebene Weise, nicht die geringsten Schwierigkeiten bot und die wiederholte Prüfung desselben seine Reinheit ergab, so liegt gar keine Veranlassung vor, den zum Glühen und Wägen fertigen Niederschlag noch einmal aufzulösen und mit Molybdänsäurelösung u. s. w. zu behandeln.

Steinwärder, 1. 12. 1890.

Untersuchungen an Schwefelsäure-Systemen.

Von
Alfred Retter.

Die beiden letzten Jahrzehnte haben das Beobachtungsmaterial über den Schwefelsäureprocess in reichem Maasse vermehrt. Vornehmlich sind es drei Abhandlungen, in welchen die Kammerbetriebe in chemischer wie mechanischer Hinsicht untersucht, neue Anschauungen gegeben, alte verworfen oder bestätigt wurden, nämlich: Hurter's „Dynamische Theorie des Schwefelsäureprocesses“ (Fischer's Jahrb. 1882 S. 240), worin der Verf. aus mathematischen Berechnungen Beziehungen zwischen Zusammensetzung der Gase und dem Kammerraum, Annäherungsformeln und Curven aufstellt, ferner Lunge und Naeff's Aufsatz: Über die Vorgänge in den Schwefelsäurekammern (Chem. Ind. 84. S. 5), ein Ergebniss zahlreicher Gasanalysen und Temperaturbeobachtungen, endlich Sorel's Schrift, mitgetheilt von Lunge (d. Z. 1889 Heft 10), die besonders Spannungs- und Tem-

peraturverhältnisse der Kammergegase zum Gegenstand hat. Der ungemein anregende Inhalt dieser Arbeiten, welche die Grundlage zu einer vielleicht schon in wenigen Jahren stattfindenden völligen Umänderung der Schwefelsäureanlagen bilden, hat noch weitere Kundgebungen von Resultaten aus der Praxis zur Folge gehabt, allein in weit geringerem Maasse, als man hätte erwarten sollen. Theilnahmlosigkeit den Interessen der Allgemeinheit gegenüber oder Concurrentenrücksichten mögen wohl manche Veröffentlichung werthvoller Beobachtungen zurückhalten. Auch ist nicht zu verkennen, dass bei der Menge der Factoren, welche den Verlauf des Schwefelsäurebildungsprocesses beherrschen, die beobachteten Erscheinungen oftmals nur örtliches Interesse bieten können. Immerhin sollte sich auch der technische Chemiker die Pflicht vor Augen halten, durch Mittheilungen dem Fortschritt der Gesamtheit zu dienen.

Die vorliegende Arbeit¹⁾ ist das Resultat von Untersuchungen, welche mehrere Monate hindurch an 4 Schwefelsäuresystemen mittels Gasanalyse und Temperaturmessungen ausgeführt wurden. Von diesen Systemen waren zwei mit Einkammer- und zwei mit Zweikammerbetrieb angelegt. Jedes arbeitete mit Gloverthurm und Gay-Lussacthurm. Es hatte sich im Laufe der Jahre herausgestellt, dass die Produktionskraft des Einkammersystems niedriger ausfiel als die des Zweikammersystems. Im Durchschnitt entfiel bei der Anlage mit einer Kammer: auf 1 k Schwefel 2,22 cbm Kammerraum, bei der Anlage mit zwei Kammern auf 1 k Schwefel 1,45 cbm Kammerraum. Die wiederholten Versuche, die Ausbeute im Einkammerbetrieb durch Mehrladung von Pyrit zu erhöhen, hatten stets zur Folge, dass der Process nun sehr zu Unregelmässigkeiten neigte, die eine weit mehr Zeit als vorher erfordernde Aufsicht und unverhältnismässig gesteigerten Salpeterverbrauch nötig machten. Dem Wechsel der Aussentemperatur und des Luftdrucks folgten die Farbenveränderungen der Laternen vor und hinter dem Gay-Lussacthurm und die Veränderungen des Sauerstoffgehaltes der Austrittsgase viel häufiger als vorher, so dass

¹⁾ Die vorliegenden Untersuchungen wurden auf Anregung des Herrn Civilingenieurs Bode in Dresden an den Schwefelsäuresystemen der Anglo-Continentalen (vormals Ohlendorff'schen) Guano-Werke in Hamburg ausgeführt. Für die Bereitwilligkeit, mit welcher die geehrte Direction genannter Firma mir die Veröffentlichung dieser Arbeit gestattete, sage ich derselben sowie Herrn Fabrikdirigenten Dr. phil. R. Jones für thatkräftige Unterstützung auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank.