

# Zeitschrift für angewandte Chemie.

1891. Heft 12.

## Die Bestimmung des Kalkes in Phosphaten bei Anwendung der Glaser'schen Methode.

Von

Dr. J. H. Vogel.

Es ist schon von verschiedenen Seiten darauf aufmerksam gemacht, dass bei der Bestimmung des Eisens und der Thonerde in Phosphaten nach der von Glaser angegebenen Methode die Abscheidung von Kalk mittels Schwefelsäure und Alkohol sehr langsam vor sich geht, und dass die vom Autor angegebene Zeit ( $\frac{1}{2}$  Stunde) zur vollständigen Abscheidung nicht genügt, dass dazu vielmehr mindestens 3 oder mehr Stunden erforderlich sind. Jones (S. 3 d. Z.) hat das Glaser'sche Verfahren in Bezug auf die Kalkabscheidung zweckmäßig abgeändert und empfiehlt, nach seiner Modification zu arbeiten, weil dadurch die Abscheidung des Kalkes beschleunigt und zugleich der so sehr lästige Überschuss an Schwefelsäure, den Glaser zu benutzen empfiehlt, vermieden wird. Ich habe nach der Glaser'schen Methode seit einiger Zeit arbeiten lassen und kürzlich auch einen Beitrag (Chemzg. 1891 S. 15) zur Bestimmung des Eisens, der Thonerde und der Magnesia nach derselben gegeben. In Betreff des Kalkes habe ich mich insofern nach Jones gerichtet, als ich den schwefelsauren Kalk als solchen zur Wägung brachte, nachdem ich ihn genau nach Glaser's Vorschrift abgeschieden hatte. Ich liess nun kürzlich einen Composthaufen, der aus Küchenabfällen bestand und auf welchen früher einmal eine Lösung von Eisenvitriol geschüttet worden war, nachdem ich denselben selbst schon nach dem früher üblichen Verfahren analysirt hatte, zur Übung nach Glaser untersuchen. Ich hatte in demselben neben grossen Mengen von Eisen verhältnismässig viel Kalk, aber wenig Phosphorsäure gefunden und war es auffallend, dass nach dem Glaser'schen Verfahren bei mehrfacher Wiederholung stets erheblich weniger Kalk gefunden wurde. Eine Prüfung des Filtrats vom schwefelsauren Kalkniederschlage auf Kalk ergab, dass in demselben nicht unerhebliche Mengen davon vorhanden waren.

Dieser Umstand veranlasste mich, die Glaser'sche Methode in Bezug auf den

quantitativen Verlauf der Kalkfällung einer genaueren Prüfung zu unterwerfen, als deren Resultat sich ergab, wie ich hier bereits erwähnen will, dass genau nach Glaser's Vorschrift eine quantitative Fällung des Kalkes nicht immer erfolgt, dass man vielmehr nur bei Innehaltung des von Jones angegebenen Verfahrens ein durchweg kalkfreies Filtrat erzielen kann.

In 25 cc einer Lösung von Calciumchlorid wurde die Menge des Kalkes mit oxalsaurem Ammon bestimmt; desgleichen in je 25 cc derselben Lösung, im Verhältniss von 1:10 und von 1:100 verdünnt. Die Analyse ergab: 0,0810 und 0,0810, bez. 0,008 und 0,0085 bez. 0,0008 und 0,0009 g Ca O. Als Mittel berechnet sich hierfür ein Gehalt der 3 Lösungen von 0,082, 0,0082 und 0,00082 g Ca O in 25 cc, entsprechend 0,1992, 0,0199, 0,002 g gegläumtem, schwefelsaurem Kalk.

Aus sämmtlichen 3 Lösungen wurde der Kalk nach Glaser ausgeschieden, indem 25 cc der fraglichen Lösung, mit 75 cc Wasser zu 100 cc verdünnt, mit 25 cc conc. Schwefelsäure und so viel Alkohol versetzt wurden, dass die Mischung nach dem Durchschütteln und Erkalten ein Gesamtvolumen von 250 cc hatte. Nach 24 stündigem Stehen wurde abfiltrirt und mit 95 proc. Alkohol ausgewaschen. Der Niederschlag wurde nach der Vorschrift von Jones verascht. Nach den von Glaser angegebenen Mengenverhältnissen (5 g auf 500 cc) würden in den Lösungen vorhanden gewesen sein 8,20, 0,82 und 0,08 Proc. Kalk. Ich fand<sup>1)</sup> 0,1777 bez. 0,0040 g Ca SO<sub>4</sub> in der concentrirten bez. in der im Verhältniss von 1:10 verdünnten Lösung. In der Lösung 1:100 war überhaupt eine Ausscheidung nicht erfolgt. Die Filtrate mit den alkoholischen Waschwässern, also eine procentisch an Alkohol viel reichere Lösung, als die ursprünglich nach Glaser hergestellte Mischung, stellte ich bei Seite. Nach 48 stündigem Stehen hatten sich in beiden Filtraten grosse Mengen von Kalk ausgeschieden. Die Verluste betrugen 0,0115 bez. 0,0159 g Ca SO<sub>4</sub>.

<sup>1)</sup> Sämmtliche Analysen wurden doppelt ausgeführt und bedeuten die Zahlen stets das Mittel von 2 gut übereinstimmenden Analysenresultaten.

und genügen, um nicht nur die Bestimmung des Kalkes vollständig falsch zu machen, sondern auch dem nachherigen ammoniakalischen Eisen-Thonerdeniederschlage so grosse Mengen von Calciumphosphat beizumengen, falls es sich um die Analyse von Rohphosphaten oder überhaupt von an Phosphorsäure reichen Substanzen handelt, dass der Vortheil des Glaser'schen Princips dadurch illusorisch werden kann.

Der Versuch hatte ferner ergeben — durch die nachherige Ausscheidung des Gypses im Filtrate —, dass nur die vorhandene grosse Wassermenge die Schuld an diesem Übelstande trug.

Ich suchte nun zunächst festzustellen, wie viel Wasser dem Alkohol beigemengt sein darf, ohne dass derselbe schwefelsauren Kalk aufzulösen im Stande ist. Genügende Mengen von frisch gefälltem Calciumsulfat wurden in einem Kolben mit je 250 cc einer alkoholisch-wässrigen Lösung übergossen und unter häufigem Umrühren 48 Stunden stehen gelassen. Dann wurde abfiltrirt und von dem Filtrate wurden je zweimal 200 cc in einer tarirten Platinschale zur Trockne gebracht. Die benutzten Lösungen enthielten a) 60, b) 81 (das bei Befolgung der Vorschrift von Jones resultirende Verhältniss) und c) 95 proc. Alkohol. Während bei a) nicht unbedeutende Mengen von Calciumsulfat (im Durchschnitt 11 mg in 200 cc) in Lösung gegangen waren, erwiesen sich die beiden anderen Lösungen als frei von Calciumsulfat.

25 cc meiner Kalklösungen versetzte ich nun zunächst mit 25 cc conc. Schwefelsäure und 150 cc Alkohol im Becherglase und nach dem Umrühren und 24 stündigem Stehenlassen fand ich 0,2005, 0,0212 und 0,0028 g Ca SO<sub>4</sub>, also Resultate, die an Genauigkeit jeder Anforderung Genüge leisten, da die Differenzen mit der Wirklichkeit bei Annahme des Glaser'schen Mengenverhältnisses (5 g auf 500 cc aufgefüllt, davon 100 cc auf 25 cc concentrirt) bez. nach Jones (10 g auf 500 cc, davon 50 cc auf 25 cc concentrirt), also in jedem Falle 1 g Substanz entsprechend, nur + 0,06, + 0,06, bez. + 0,04 Proc. Ca O betragen.

Um festzustellen, ob man, wie das Jones angibt, mit weniger Schwefelsäure auskommt als 25 cc, wurden vorstehende Versuche wiederholt mit der Abänderung, dass statt 25 cc nur 10, bez. 5, bez. 2 cc conc. Schwefelsäure genommen wurden. Die Resultate blieben genau dieselben, es wurden im Durchschnitt der 6 Bestimmungen erzielt 0,0210, 0,0210 und 0,0032 g Ca SO<sub>4</sub>. Die Versuche der letzten Versuchsreihe (2 cc conc.

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) wurden nun wiederholt unter Anwendung von 10 cc verd. Schwefelsäure (1:5) und damit 8 cc Wasser mehr in die Lösung gebracht. Jetzt waren die Verhältnisse genau, wie Jones sie angibt. Auch so blieben die Resultate dieselben, indem 0,1995, 0,0214 und 0,0026 g Ca SO<sub>4</sub> gefunden wurden.

So weit hatten die Versuche nicht genau unter den Bedingungen stattgefunden, wie sie bei der Phosphatanalyse vorwalteten, da ich mit einer wässrigen Lösung von Calciumchlorid gearbeitet hatte, während es sich bei der Phosphatanalyse bekanntlich um Lösungen in Königswasser handelt. Wenngleich ich von vornherein von der Gleichgültigkeit dieses Umstandes überzeugt war, führte ich doch noch eine Versuchsreihe mit einer Lösung aus, die bereitet war, indem 250 cc meiner concentrirten Chlorcalciumlösung in einem 0,5 l-Kolben mit 25 cc conc. Salpetersäure und 12,5 cc conc. Salzsäure versetzt und nun mit Wasser auf 500 cc aufgefüllt wurden. 25 cc dieser Mischung, entsprechend 12,5 cc meiner concentrirten Chlorcalciumlösung, wurden mit 10 cc verd. Schwefelsäure (1:5) und 150 cc Alkohol in der beschriebenen Weise behandelt; ich fand im Durchschnitt 0,0988 g Ca SO<sub>4</sub>, also fast absolut genau die wirklich vorhandene Menge.

Th. Meyer (Chemzg. 1889, 1730; vgl. S. 243 d. Z.) gibt an, man solle den Niederschlag von schwefelsaurem Kalk in verd. Salzsäure auflösen und als Oxalat dann den Kalk fällen. Es ist das, wie längst bekannt, und wie das auch vorstehende Versuche ergeben haben, unnötig. Dagegen schien es bedenklich, den Niederschlag noch feucht gemeinschaftlich mit dem Filter zu veraschen, da durch die Kohle des letzteren eine theilweise Reduction zu Calciumsulfid eintreten konnte und so die Berechnung für Kalk ein geringes Deficit ergeben musste. Um mir darüber Gewissheit zu verschaffen, führte ich eine grössere Reihe von Bestimmungen in 25 cc jener 1:1 verdünnten, Königswasser enthaltenden Calciumchloridlösung genau nach Jones aus. Ein Theil der Niederschläge wurde nach Jones verascht, der andere Theil wurde zunächst getrocknet, das Filter dann für sich allein verascht und zu der Filterasche erst der Hauptniederschlag gegeben.

Wo es sich nur um Differenzen handelt, die innerhalb der analytischen Fehlergrenzen liegen, genügen 2 Bestimmungen selbstredend nicht zur Klarstellung. Erst das Mittel einer grösseren Reihe von Analysen kann hier entscheiden.

|                                      |                                      |
|--------------------------------------|--------------------------------------|
| Nach Jones verascht:                 | Niederschlag getrocknet:             |
| 0,0988 g Ca SO <sub>4</sub>          | 0,0986 g Ca SO <sub>4</sub>          |
| 0,1002 - - -                         | 0,1008 - - -                         |
| 0,0978 - - -                         | 0,1006 - - -                         |
| 0,0994 - - -                         | 0,0998 - - -                         |
| 0,1000 - - -                         | 0,0998 - - -                         |
| Durch- 0,0990 - - - Durch-           | 0,1006 - - -                         |
| schnitt: 0,0992 g Ca SO <sub>4</sub> | schnitt: 0,1000 g Ca SO <sub>4</sub> |

Es ergab sich mithin eine Differenz von nur 0,0008 g Ca SO<sub>4</sub>, eine Differenz, die gering genug ist, um in Anbetracht der nicht unerheblichen Mehrarbeit und der Möglichkeit grösserer Fehlerquellen (durch Verstäuben u. dgl.) vernachlässigt werden zu können.

Es sei noch bemerkt, dass ein zu kräftiges und anhaltendes Glühen des Niederschlages zu vermeiden ist.

Fassen wir das Resultat vorstehender Versuche kurz zusammen, so ergibt sich, dass man nicht nur nicht, wie Jones meint, besser nach seiner Abänderung der Glaser'schen Methode arbeiten kann, sondern, dass man nach dieser Abänderung arbeiten muss, wenigstens in Bezug auf die anzuwendende Menge Alkohol, um richtige Resultate zu erhalten, da man sich sonst der Gefahr aussetzt, den von Glaser bei Ausarbeitung seiner Methode beabsichtigten Zweck, die Fällung von Eisen und Thonerde in Phosphaten aus kalkfreier Lösung vornehmen zu können, nur unvollkommen zu erreichen.

Meine schon oben erwähnte Abhandlung war in erster Linie zur Klarstellung des Verhaltens der Magnesia bei dem Glaser'schen Verfahren ausgeführt, da darüber die widersprechendsten Angaben vorlagen. Ich hatte dabei gezeigt, wie bei Vereinigung der Glaser-Stutzer'schen Methoden — gleichfalls nach dem Vorschlage von Jones — das Verhalten der Magnesia in diesem oder jenem Sinne gegenstandslos wird und aus diesem und anderen Gründen die allgemeine Annahme der vereinigten Glaser-Stutzer'schen Methode empfohlen. Da indessen z. Z. noch die deutschen Versuchsstationen, den Bremer Beschlüssen zu Folge, nach dem ursprünglich von Glaser angegebenen Verfahren arbeiten, gestatte ich mir, an dieser Stelle nochmals auf das Verhalten der Magnesia aufmerksam zu machen, da bei Annahme der Jones'schen Abänderung die Sachlage in Bezug auf die Magnesia eine andere wird. — Ich hatte die Resultate meiner diesbezüglichen Versuche, wie folgt, zusammengefasst:

1. Wenn in Phosphatlösungen neben Eisen und Thonerde nur geringe Mengen Magnesia vorhanden sind, so gehen bei dem üblichen Gange der Analyse (Ausfällen in der Siedhitze, Verjagen des überschüssigen Ammoniaks durch Kochen, sofortiges Filtriren, Auswaschen mit heißem Wasser)

letztere quantitativ in das ammoniakalische Filtrat über.

2. Hält man genau die von Glaser angegebene Vorschrift inne, so kann die Magnesiamenge etwa 3 bis 3,5 Proc. Mg O, arbeitet man nach der von Jones angegebenen Abart, so darf dieselbe bis zu 1,5 Proc. Mg O betragen, ohne dass ein Ausfällen derselben mit dem Eisen-Thonerdeniederschlage zu befürchten wäre, vorausgesetzt, dass man das überschüssig zugesetzte Ammoniak durch Erhitzen nach der Fällung wieder vertreibt. Es dürfte also bei der Analyse von Rohphosphaten eine Mitauffällung der Magnesia mit dem Eisen-Thonerdephosphatniederschlage in den meisten Fällen nicht zu befürchten sein.

3. Hat sich bei Anwesenheit grösserer Mengen mit dem Eisenphosphatniederschlage einmal Magnesia ausgeschieden, so löst sich dieselbe beim Kochen bis zum völligen Verjagen des Ammoniaküberschusses nicht wieder auf, da Magnesium-Ammoniumphosphat in heißem Wasser nur sehr wenig löslich ist.

Man sieht, dass man schon bei Anwesenheit von nur 1,5 Proc. Magnesia Gefahr läuft, letztere z. Th. mit in den ammoniakalischen Niederschlag zu bekommen, und da man bei Wiederholung meiner vorstehenden Versuche sich alsbald überzeugen dürfte, dass ein Arbeiten unter den von Jones angegebenen Concentrationsverhältnissen unumgänglich ist, so glaube ich hier den von mir gemachten Vorschlag, die Glaser-Stutzer'sche Methode bez. mit den von mir vorgeschlagenen Abänderungen in Bezug auf die Ausführung derselben, allgemein anzunehmen, in die Forderung der Annahme umändern zu müssen, wenn anders zuverlässige Resultate erzielt werden sollen.

Der Analysengang würde sich demnach kurz, wie folgt, gestalten müssen: Ausfällung des Kalkes nach Jones, im Filtrate nach Verjagung des Alkohols Ausfällung mit Ammoniak, sofort nach der Fällung (unter Vermeidung jeden weiteren Kochens) Filtration (Auswaschen unnötig!), Auflösung des Niederschlages und gleichzeitige Fällung mit möglichst geringen Mengen Molybdänlösung (50 cc), Filtration, im Filtrate Ausfällung von Eisen und Thonerde als Oxyhydrate mit Ammoniak im Überschuss (nach stattgehabter Neutralisation noch mindestens 10 cc concentrirtes Ammoniak), einmaliges, momentanes Aufkochen, Filtration, Glühen und Wägen von Eisen und Thonerde als Oxyde.

Coimbra, im Mai 1891.