

# Zeitschrift für angewandte Chemie.

1892. Heft 20.

## Zur Phosphorsäurebestimmung nach Spica.

Von

Carl Arnold und Konrad Wedemeyer.

Matteo Spica hat in der Gaz. chim. 12, S. 117 eine neue maassanalytische Methode der Phosphorsäurebestimmung veröffentlicht. Dieselbe beruht darauf, dass Kaliumferrisulfat sämmtliche Phosphorsäure aus deren neutralen Lösung als Ferriphosphat fällt. Die Reaction soll in der Kälte vorgenommen werden, die Phosphorsäurelösung frei von fremden Salzen sein und als Indicator dient Salicylsäure.

Lässt man Kaliumferrisulfatlösung tropfenweise zur Phosphatlösung fließen, welche den Indicator enthält, so entsteht beim ersten Tropfen violette Färbung des Niederschlages, die beim Schütteln verschwindet. Kommt man dann dem Endpunkte näher, so wird die Färbung intensiver und verschwindet beim Schütteln nur in dem Maasse, dass die Flüssigkeit einen violetten Ton behält und so das Erkennen eines Überschusses an Kaliumferrisulfatlösung äusserst erschwert. Wartet man, bis sich der Niederschlag zu Boden gesetzt hat, so kann man auch dann schwer das Ende der Aussöllung erkennen, da die Flüssigkeit immer den violetten Ton schon besitzt. Beim Kochen verschwindet die Färbung, wenn nicht ein grösserer Überschuss von Kaliumferrisulfatlösung vorhanden. Die Differenz, welche bleibende Röthung hervorbringt in der Kälte und nach dem Kochen, beträgt für 20 cc Natriumammoniumphosphatlösung, wovon 1 cc = 1 mg  $P_2O_5$ , etwa 2 cc einer gesättigten Kaliumferrisulfatlösung. Durch mehrere vergleichende Bestimmungen lässt sich dann annähernd der Wirkungswert der Kaliumferrisulfatlösung auf das leicht rein zu erhaltende Natriumammoniumphosphat einstellen.

Eine Lösung von Orthophosphorsäure, mit Natriumhydrat neutralisiert, enthält nach der Molybdänmethode durch vier vergleichende Bestimmungen 6,99 Proc.  $P_2O_5$ , nach Spica in der Kälte 6,04 Proc. und 5,81 Proc., Endpunkt nach dem Kochen erkannt 6,89 Proc.

$P_2O_5$ . Setzt man vom Indicator grössere Mengen hinzu, so erschwert dies das Erkennen des Endpunktes noch mehr.

Versuche mit anderen Indicatoren waren noch ungünstiger. Um nun in der Thomaschlacke die Phosphorsäure zu bestimmen, schlägt Spica vor, die Schlacke mit concentrirter Schwefelsäure abzurauchen, und dann, um eine von Eisen, Aluminium und Mangan freie Lösung zu erhalten, mit absolutem Alkohol die freigemachte Phosphorsäure aufzunehmen. Diese Aufschliessung leidet an dem bekannten Fehler, dass die abgeschiedenen Sulfate Phosphorsäure einschliessen, und man nur unter Anwendung grosser Mengen absoluten Alkohols die Gesamtmenge der Phosphorsäure in Lösung erhält.

Der Rückstand von 5 g mit Schwefelsäure aufgeschlossener Thomasschlacke, mit 500 g absolutem Alkohol ausgezogen, dann mit Salpetersäure und Salzsäure behandelt und nach der Molybdänmethode bestimmt, enthielt noch 0,61 Proc.  $P_2O_5$ . Eine andere Schlacke, ebenso behandelt, jedoch mit 1000 g absolutem Alkohol ausgezogen, gab noch 0,29 Proc.  $P_2O_5$  im Rückstande.

Durch diesen unvermeidlichen Arbeitsfehler kann einerseits die Gesamtmenge der Phosphorsäure nicht gefunden werden, andererseits oxydirt sich bei langem Auswaschen mit Alkohol etwas Eisen und scheint dann in eine in Alkohol lösliche Form überzugehen. Neutralisiert man eine solche Lösung, so fällt ein Theil der Phosphorsäure mit Eisen nieder und macht so die Lösung zur Bestimmung unbrauchbar. Eine Thomasschlacke, welche nach der Molybdänmethode im Mittel aus vier Bestimmungen 17,88 Proc.  $P_2O_5$  enthielt, gab nach Spica im Mittel aus acht Bestimmungen 16,59 Proc.  $P_2O_5$ . Eine künstliche Schlacke, die 17,63 Proc.  $P_2O_5$  enthielt, gab nach Spica nur 15,84 Proc.  $P_2O_5$ .

Eine andere Schlacke, die 9,18 Proc.  $P_2O_5$  im Mittel enthielt, gab nach Spica mit grossen Mengen Alkohol ausgezogen 8,86 Proc.  $P_2O_5$  im Mittel. Infolge dieser Resultate dürfte der Schluss gerechtfertigt erscheinen, dass die neue Methode sich kaum im analytischen Laboratorium einbürgern wird, einmal des theueren Verfahrens halber,

dann der grösseren verlangten Arbeitszeit und schliesslich der schwer zu erreichenden genauen Resultate wegen.

Hannover, Chemisches Institut der thierärztlichen Hochschule.

### Zur Bestimmung von Mangan im Eisen.

Von

Dr. M. A. von Reis.

Wohl kaum ein Metall hat die Eisenhüttenlaboratorien so in Anspruch genommen wie das Mangan, und es wird gegenwärtig wohl mehr Manganbestimmungsmethoden geben als Eisenhüttenlaboratorien in Deutschland. Wenn nun auch nur eine beschränkte Zahl Eingang in die Praxis gefunden hat, so ist doch die Mannigfaltigkeit der verwendeten Methoden so gross, dass daraus, wie bekannt, manche Übelstände entstehen. Die Veröffentlichungen des Ausschusses für Einführung einheitlicher Untersuchungsmethoden, der möglichste Beseitigung dieser Übelstände sich zum Ziel setzte, haben noch keinen endgültigen Abschluss der Frage gebracht. Die vom Ausschuss empfohlene Wolff'sche Methode, die sich einer besonderen Beliebtheit erfreut und ganz besonders für den Betrieb eignet, gestattet noch einige Vereinfachungen; Verf. möchte seine Arbeiten in dieser Beziehung, deren Ergebnisse er schon seit Jahren mit grossem Vortheile benutzt, hier mittheilen.

Wenn es sich darum handelt, hundert oder mehr Manganbestimmungen in einem Tage fertig zu stellen, so ist das zeitraubende Abfiltriren des Kohlenstoffes und die unangenehme Oxydation des Kaliumchlorates zu umgehen. Dies wird erreicht durch Auflösen des Eisens in Salpeterschwefelsäure und Vervollständigung der Oxydation des Kohlenstoffes mittels Baryumsperoxyd<sup>1)</sup>. Die Salpeterschwefelsäure erhält man durch Vermischen von 275 R.-Th. Wasser mit 125 R.-Th. Salpetersäure 1,4 und 100 Th. conc. Schwefelsäure. Je nachdem in Roheisen oder in Flusseisen das Mangan bestimmt werden soll, werden die Proben verschieden behandelt. Soll in kürzester Zeit eine Manganbestimmung in Roheisen ausgeführt werden, so wird in 2 Porzellanschalen je 1 g der Probe gewogen, mit 25 cc Säuregemisch gelöst, nach erfolgter Lösung direct auf die Flamme gesetzt und in zugedeckter

Schale so weit eingekocht, bis Schwefelsäuredämpfe auftreten. Nachdem die Schalen sich etwas abgekühlt haben, werden die Deckgläser abgespritzt und soviel Wasser zugefügt, dass die Gesammtmenge etwa 100 cc beträgt. Nun werden 10 cc des Säuregemisches zugesetzt und der Inhalt der Schale so lange erwärmt, bis die Salze sich vollständig gelöst haben. Die Flüssigkeit wird in einen Erlenmeyer-Kolben von 1 l Inhalt (diese Grösse ist die zweckmässigste und ist bei den Versuchen immer benutzt) gespült, etwa 3 g Baryumsperoxyd und 5 cc conc. Salpetersäure zugefügt und die Flüssigkeit zur Zerstörung des Überschusses an Superoxyd 2 bis 3 Minuten siedend erhalten. Hierauf werden 3 bis 400 cc Wasser von etwa 90° und soviel Zinkoxydmilch zugefügt, dass ein deutlicher Überschuss vorhanden ist. Ein zu grosser Überschuss, so dass der Niederschlag hellrothbraun erscheint, ist bei all diesen Fällungen zu vermeiden. Durch einige Übung lernt das Auge bald die richtige Farbe erkennen. Die Probe ist nun fertig zum Titiren. Auf diese Weise vermag man mit einiger Übung 1 bis 2 Doppelproben in 30 bis 35 Minuten auszuführen. Ich bemerke hier sogleich, dass ich unter Roheisen auch Spiegel- und Ferromangan einbegreife.

Handelt es sich dagegen um Roheisenproben, die erst nach mehreren Stunden fertiggestellt zu werden brauchen, so werden vom gewöhnlichen Roheisen 5 g in einen Halbliterkolben, vom Spiegeleisen und Ferromangan ebensoviel in einen Literkolben eingewogen und mit 80 cc des Säuregemisches übergossen. Bei gewöhnlichem Roheisen, besonders bei Graueisen, muss man die Wasserspritzflasche bereit halten, um nöthigenfalls die Heftigkeit der Reaction ab schwächen zu können, da sonst leicht Verluste eintreten. Die Kolben werden 3 bis 4 Stunden auf der Dampfplatte oder im Sandbade auf etwa 100° gehalten. Man kann diese Zeit abkürzen, indem man den Inhalt der Kolben auf der Flamme etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde lang in schwachem Kochen erhält. Hierauf werden die Kolben abgekühlt und zur Marke aufgefüllt. Von gewöhnlichem Roheisen und vom Spiegeleisen werden je 2 Proben zu 100 cc, vom Ferromangan nur 50 cc in Erlenmeyerkolben auspipettirt. Nach Zusatz von 5 cc conc. Salpetersäure und etwa 3 g Baryumsperoxyd, bei Ferromangan werden außerdem noch 50 cc Wasser zugefügt, wird wie oben angegeben weiter gearbeitet. Ist der Gehalt des Roheisens an Mangan nur geringen Schwankungen

<sup>1)</sup> Vgl. Stahleisen 1888, S. 95.