

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1894. Heft 23.

Über die Bestimmung von Eisenoxyd und Thonerde in Mineralphosphaten.

Von

Dr. W. Hess.

[Schluss v. S. 683.]

II. Versuche über den Einfluss grösserer oder geringerer Mengen freier Säure auf die Genauigkeit der Resultate. In der oben mitgetheilten Vorschrift sagt Glaser einmal, man soll zu der sauren Phosphatlösung so lange Ammon setzen, bis dieselbe eben noch sauer reagirt, und dies ist noch der Fall, wenn schon ein beträchtlicher Niederschlag entstanden ist. Das andere Mal, wenn es sich um die Unschädlichmachung etwa vorhandenen freien

Chlors handelt, schreibt er vor, der alkalisch gemachten Flüssigkeit so lange verdünnte Salzsäure zuzusetzen, bis dieselbe sich wieder geklärt hat. Mit anderen Worten, im letzteren Falle wird die Fällung in relativ stark saurer, im ersteren in ganz schwach saurer Lösung vorgenommen.

Da es zweifelhaft erschien, dass die Gegenwart nicht unerheblicher Mengen freier Mineralsäuren ganz ohne Einfluss auf die Genauigkeit der Resultate sein sollte, so suchte ich durch Versuche festzustellen, ob ein nahezu vollständiges Neutralisiren nöthig sei oder ob man auch in verhältnissmässig sauren Lösungen die richtigen Werthe erhalten könne. Die diesbezüglichen Versuche ergaben folgende Resultate.

1. Versuche mit einer Eisen- und Thonerdelösung von bekanntem Gehalt.

In 50 cc der Lösung wurde durch Fällung mit Ammoniak gefunden $\left. \begin{array}{l} a = 0,0367 \text{ g} \\ b = 0,0370 \\ c = 0,0368 \end{array} \right\} \text{ i. M. } 0,0368 \text{ g}$
 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Je 50 cc obiger Lösung wurden mit 25 cc Chlorcalciumlösung (1:100) und mit 50 cc phosphors. Ammonlösung (1:50) versetzt, auf 70° erhitzt und mit Ammonacetat gefällt. Der gewogene Niederschlag (1) wurde wieder gelöst und nach dem Zusatz von 50 cc phosphors. Ammon nochmals gefällt (2).

a) Die Fällung wurde in der völlig klaren Flüssigkeit vorgenommen.

gef. 1. 0,0753 g
 2. 0,0763 g
 $\text{P}_2\text{O}_5 = 0,0403$

$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,0360 \text{ g}$

b) Die Lösung wurde so lange mit Ammon versetzt, bis eine schwache Trübung eingetreten war.

gef. 1. 0,0790 g
 2. 0,0757 g
 $\text{P}_2\text{O}_5 = 0,0390$

$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,0367 \text{ g}$

c) Die Flüssigkeit wurde vor dem Füllen so lange mit Ammon versetzt, bis sie eben noch sauer reagirte.

gef. 1. 0,0784 g
 2. 0,0772 g
 $\text{P}_2\text{O}_5 = 0,0401$

$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,0371 \text{ g}$

Die Wiederholung des Versuches ergab.

	a	b	c	
Gewicht des Niederschlages .	0,0726 g	0,0754 g	0,0751 g	0,0742 g
darin P_2O_5	0,0378	0,0396	0,0389	0,0376
mithin $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 =$	0,0348 g	0,0358 g	0,0362 g	0,0366 g

2. Versuche mit einer Floridaphosphatlösung, welche in 50 cc = 1 g Substanz enthält:

$\left. \begin{array}{l} \text{Al}_2\text{O}_3 = 0,0230 \text{ g} \\ \text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,0075 \text{ g} \end{array} \right\} 0,0305 \text{ g } \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$.

a) Klar gefällt

Gew. des Niederschlages . α 0,0575 g β 0,0604 g
 darin P_2O_5 0,0288 0,0307
 mithin $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 =$ 0,0287 g 0,0297 g

b) Trübe gefällt

Gew. des Niederschlages . 0,0590 g 0,0584 g
 darin P_2O_5 0,0293 0,0288
 mithin $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 =$ 0,0297 g 0,0296 g

c) In ganz schwach saurer Lösung gefällt	Gew. des Niederschlages . darin P_2O_5	0,0591 g 0,0288	0,0604 g 0,0304
	mithin $Al_2O_3 + Fe_2O_3 =$	0,0303 g	0,0300 g

Wenn hiernach bei den in verschiedenen sauren Lösungen vorgenommenen Fällungen beträchtliche Differenzen auch nicht erzielt wurden, so rief doch die grössere Menge freier Mineralsäure kleine Verluste hervor. Es erscheint daher angezeigt, die Fällung nicht in der klaren Flüssigkeit vorzunehmen, sondern dieselbe vorher so lange mit Ammon zu versetzen, bis sie eben noch sauer reagirt, d. h. bis die durch Methyloorange bewirkte rothe Färbung noch eben als solche zu erkennen ist.

Weiter ist es durchaus nicht gleichgültig, ob man die Fällung in der schwefelsauren, der salpeter-salzsäuren oder der salzsauren Lösung vornimmt. Obgleich ich auch in ersteren Lösungen mit der Acetatmethode zuweilen genaue Resultate erhielt, so ergaben sich doch bei der Mehrzahl der Versuche Verluste, die um so grösser ausfielen, je weniger Gewicht auf fast völliges Neutralisiren gelegt wurde. Zum Belege hierfür seien die folgenden Zahlen angeführt, welche die Bestimmung von $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ in den verschiedenen Lösungen ergab.

Phosphat	Königs- wasser Proc.	Acetatmethode Schwefel- säure Proc.	Salz- säure Proc.	Glaser-Jones Königs- wasser Proc.
Florida 1 . .	a 3,24 b 3,38	—	3,74	3,64
do. 2 . .	2,85	—	3,35	3,34
do. 3 . .	2,72	a 2,67 b 2,42	2,85	2,80
Pebble . . .	1,71	—	—	a 1,95 b 1,93
Peace-River .	2,36	2,25	—	2,77
Carolina . .	4,30	—	4,75	4,80
Mex. Phosphat	1,04	1,10	1,05	1,06

In Folge dieser zum Theil recht beträchtlichen Differenzen, welche die Fällung in schwefels.- bez. Königswasserlösung ergab, habe ich zu allen anderen Versuchen salzsaure Phosphatlösungen verwandt. Die Gefahr, durch Aufschliessen mit Salzsäure nicht alles Eisenoxyd und Thonerde in Lösung zu bekommen, scheint nach meinen Versuchen nicht vorzuliegen, vorausgesetzt, dass das zu untersuchende Material in fein gemahlenem Zustande zur Untersuchung gelangt und dass das betreffende Phosphat frei von Pyriten ist. Will man auch diese bestimmen, so wird man die Königswasserlösung zunächst eindampfen und die Salpetersäure durch Abrauchen mit Salzsäure verjagen müssen.

III. Versuche über den Kalkgehalt des durch Ammonacetat erzeugten Niederschlages. Wenn Glaser angibt,

dass bei seiner Methode das Mitfallen der Kalksalze gänzlich vermieden bez. dass nur mechanisch kleine Mengen von dem Niederschlage festgehalten werden, so muss ich von vornherein erklären, dass ich auf Grund meiner Versuche zu einer durchaus anderen Ansicht gelangt bin. Mir ist es — wenigstens soweit es sich um Mineralphosphatlösungen handelte, bei denen stets neben verhältnissmässig wenig Eisenoxyd und Thonerde ein grosser Überschuss an phosphorsaurem Kalk vorhanden war — in keinem einzigen Falle gelungen, beim erstmaligen Fällen einen auch nur annähernd kalkfreien Niederschlag zu erhalten. Es ist mir um so unbegreiflicher, wie Glaser jene Behauptung aufstellen konnte, als ich selbst in künstlich hergestellten Phosphatlösungen, die verhältnissmässig wenig phosphorsauren Kalk enthielten, fast durchweg mehr oder weniger stark kalkhaltige Niederschläge bekam. Wenigstens einigermaassen befriedigende Resultate konnte ich durch einmalige Fällung bei einer Phosphatlösung erhalten, die neben wenig Kalk (0,1 g in 50 cc) relativ viel Eisenoxyd und Thonerde (0,07 g in 50 cc) sowie einen grossen Überschuss an Phosphorsäure (0,25 g P_2O_5 in 50 cc) enthielt.

In 50 cc dieser Lösung waren enthalten

- a) 0,0724 g $Al_2O_3 + Fe_2O_3$
b) 0,0725 $Al_2O_3 + Fe_2O_3$.

Die einmalige Fällung bei 70° mit überschüssigem Ammonacetat ergab folgende Mengen $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ pro 50 cc

a	b	c	d
0,0722 g	0,0744 g	0,0762 g	0,0728 g

Es wurden mithin wenigstens in zwei Fällen, a und d, die richtigen Werthe gefunden, während b und c in Folge mitgefällten Kalkes zu hohe Zahlen lieferten.

Mit dem steigenden Kalkgehalt wächst die Schwierigkeit, durch einmaliges Fällen auch nur annähernd kalkfreie Niederschläge zu erhalten. Schon bei einer Lösung, welche in 50 cc neben 0,0364 g $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ 0,4 g P_2O_5 und 0,15 g CaO enthielt, konnte ich in den wieder gelösten Niederschlägen stets mehr oder weniger grosse Mengen Kalk nachweisen, wie aus folgenden Zahlen ersichtlich:

In 50 cc der Lösung waren enthalten = 0,0364 g $Al_2O_3 + Fe_2O_3$.

Gefunden wurde:

- a) 1. Niederschlag = 0,0790 g dar. CaO = 0,0030 g
2. - = 0,0757
darin P_2O_5 = 0,0390
mith. $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ = 0,0367 g

- b) 1. Niederschlag = 0,0776 g, dar. CaO = 0,0040 g
 2. - = 0,0739
 darin P_2O_5 = 0,0371
 mith. $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ = 0,0368 g
- c) 1. Niederschlag = 0,0785 g, dar. CaO = 0,0043 g
 2. - = 0,0742
 darin P_2O_5 = 0,0376
 mith. $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ = 0,0366 g
- d) Niederschlag direct auf dem Filter wieder gelöst = 0,0754 g, Im 2. Filtrat Ca O
 darin P_2O_5 = 0,0396 = 0,0045 g
 mith. $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ = 0,0358 g
- e) Wie d), nur kalt gefällt und dann auf 70° erhitzt = 0,0678 g, Im 2. Filtrat Ca O
 darin P_2O_5 = 0,0322 = 0,0085 g
 mith. $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ = 0,0356 g
- f) Wie e). = 0,0680 g, Im 2. Filtrat Ca O
 darin P_2O_5 = 0,0324 = 0,0078 g
 mith. $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ = 0,0356 g

Wenn schon bei diesen Versuchen der Kalkgehalt des ersten Niederschlages zum Theil sehr beträchtlich war, wobei besonders hervorgehoben werden muss, dass nicht nur in deutlich sauren Lösungen gearbeitet, sondern auch die Fällung anstatt mit neutralem mit saurem Ammoniumacetat vorgenommen wurde, so wurden bei Mineralphosphatlösungen, die in 50 cc = 1 g Substanz bis 0,5 g Ca O enthielten, ungleich grössere Mengen von Kalksalzen in dem ersten Niederschlage gefunden. Wohl machte es einen Unterschied, ob die Fällung in der sauren oder der fast neutralen Lösung ausgeführt, ob zum Füllen neutrales oder saures Ammoniumacetat verwandt wurde und ob ich bis auf 70° oder höher erhitzte. Aber wie auch gearbeitet werden mochte, stets erwies sich der erste Niederschlag als kalkhaltig, und zwar schwankte der Kalkgehalt innerhalb der weiten Grenzen von 0,006 g bis 0,2360 g. Hinsichtlich des reichlichen Analysenmaterials verweise ich, um Wiederholungen zu vermeiden, auf den folgenden Abschnitt.

IV. Versuche über den Einfluss, welchen die Zusammensetzung des Ammonacetates und die angewandte Menge desselben auf den Kalkgehalt des Niederschlages und die Genauigkeit der Resultate ausübt. In allen mir bekannten Angaben über die Ausführung der Acetatmethode ist stets nur von Ammoniumacetat ohne weitere Bezeichnung die Rede. Naturgemäss wird man darunter von vornherein das neutrale Salz verstehen müssen. Thatsächlich scheint nun aber dieses im Handel kaum vorzukommen, wenigstens konnte ich feststellen, dass die von drei verschiedenen Fabriken bezogenen Präparate niemals aus neutralem Salz, sondern stets

aus einer Mischung von neutralem und saurem Salz bestanden. So ergab die Analyse zweier Präparate, die bei meinen Versuchen zur Anwendung gelangten, folgendes Resultat:

Freie Essigsäure (durch Titration bestimmt)	28,22 Proc.	38,82 Proc.
Stickstoff	14,37	11,03
Daraus berechnet sich		
CH_3COONH_4	31,78	16,32
$CH_3COONH_4 \cdot CH_3COOH$	63,93	80,18
	95,71 Proc.	96,50 Proc.

In der Voraussetzung, dass auch von Glaser das neutrale Salz gemeint sei, versuchte ich, zunächst mit diesem zu arbeiten, das ich mir aus dem käuflichen Salz durch Neutralisiren mit Ammoniak darstellte. Die Versuche mit demselben führten jedoch zu einem negativen Ergebniss. Als ich genau Glaser's Vorschrift folgend zu der ganz schwach sauren, mit Methylorange versetzten Phosphatlösung so viel neutrales Ammoniumacetat setzte, bis der Farbenumschlag erfolgte, fiel jedes Mal fast die Gesamtmenge des überhaupt vorhandenen Kalkes mit aus. Dann fügte ich zu der noch relativ sauren Phosphatlösung, die ich mit so viel Ammoniak versetzt hatte, dass sie eben noch klar blieb, die erforderliche Menge neutraler Acetatlösung hinzu. Auch hierbei erhielt ich zwar keine kalkfreien Niederschläge, konnte aber durch Auflösen derselben und nochmaliges Füllen wenigstens annähernd richtige Resultate erzielen, wie aus folgenden Zahlen ersichtlich:

In 50 cc Phosphatlösung waren enthalten 0,0305 g $Al_2O_3 + Fe_2O_3$.

Gefunden wurde:

- a) Gew. des Niederschlages = 0,0586 g CaO im 2. Filtrat
 darin P_2O_5 = 0,0298 0,0390 g
 mithin $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ = 0,0288 g
- b) Gew. des Niederschlages = 0,0592 g
 darin P_2O_5 = 0,0299 0,0410 g
 mithin $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ = 0,0293 g
- c) Gew. des Niederschlages = 0,0580 g
 darin P_2O_5 = 0,0300 0,0520 g
 mithin $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ = 0,0280 g darin Thonerde nachweisbar.

Es hatten sich hiernach bei allen 3 Versuchen Verluste ergeben, die, wie ich bei Versuch 3 nachweisen konnte, durch in Lösung gegangene Thonerde bedingt waren.

Da ich schon bei früheren Versuchen (s. Abschn. III) die Erfahrung gemacht hatte, dass das Vorhandensein irgendwie erheblicher Mengen von freien Mineralsäuren sehr leicht Verluste im Gefolge hat, es mir aber andererseits nicht gelingen wollte, in einer ganz schwach sauren Phosphatlösung durch neutrales Ammoniumacetat kalkfreie Niederschläge zu erhalten, so gab ich die Versuche mit dem neutralen Salz auf und wendete

bei den weiteren Versuchen das käufliche Präparat von obiger Zusammensetzung an. Ich benutzte eine Ammoniumacetatlösung, welche im Liter 250 g gelöst enthielt. Der Gehalt der zu den nachfolgenden Versuchen verwandten zwei verschiedenen Florida-Phosphatproben an Eisenoxyd und Thonerde betrug (nach Glaser-Jones bestimmt):

I	II
3,34 Proc.	2,99 Proc.
3,27 -	3,02 -
	3,05 / -

Versuchsreihe 1 mit wechselnden Mengen Ammonacetat. Je 50 cc = 1 g Substanz wurden mit Methylorange versetzt und so lange verdünntes Ammoniak zugefügt, bis noch eben die rothe Färbung erkennbar war. Nach dem Zusatz der Ammonacetat-

lösung wurde auf 70° erwärmt und die noch heisse Flüssigkeit sogleich abfiltrirt und mit Wasser unter 70° 4 mal ausgewaschen. Der Niederschlag wurde auf dem Filter mit verdünnter Salzsäure gelöst und sodann nach dem Zusatz von 5 cc phosphorsaure Ammonlösung (1:10) die Fällung in der gleichen Weise vorgenommen. Die gleiche Behandlung wurde so lange wiederholt, als im Filtrat noch Kalk nachweisbar war. Mit Ausnahme von Versuch 1 wurden, abgesehen vom ersten Filtrat, welches die Hauptmenge der Kalksalze enthielt, alle weiteren Filtrate ammoniakalisch gemacht und der beim Kochen sich abscheidende phosphorsaure Kalk abfiltrirt und gewogen. Zur Controle wurde in dem wieder gelösten Kalkphosphat eine Kalkbestimmung vorgenommen.

Versuch 1. Es wurde jedes Mal mit 5 cc Ammonacetatlösung gefällt. In den 4 ersten Filtraten war stets noch Kalk nachweisbar, während das 5. völlig kalkfrei war.

a) Lösung I.	b) Lösung II.
Gew. des Niederschlages = 0,0715 g	Gew. des Niederschlages = 0,0620 g
darin P_2O_5 = 0,0374	darin P_2O_5 = 0,0320
mithin $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ = 0,0341 g	mithin $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ = 0,0300 g
c) je 25 cc von Lösung I u. II.	
Gew. des Niederschlages = 0,0658 g	
darin P_2O_5 = 0,0335	
mithin $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ = 0,0323 g	

Versuch 2. Es wurde je 10 cc Ammonacetat zum Fällern verwandt. Es musste 5 Mal gefällt werden, um ein kalkfreies Filtrat zu erzielen.

a) Lösung I.	$Ca_3P_2O_8$ in den Filtraten	Kalk als CaO in dem wieder gelösten $Ca_3P_2O_8$ bestimmt
Gew. des Niederschlages = 0,0694 g	2 = 0,2360 g	
darin P_2O_5 = 0,0358	3 = 0,0275	
mithin $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ = 0,0336 g	4 = 0,0050	
	5 = 0,0000	0,1455 g CaO.
	zusammen = 0,2685 g $Ca_3P_2O_8$	
	entsprechend 0,1455 g CaO	
b) Lösung II.	$Ca_3P_2O_8$ in den Filtraten	
Gew. des Niederschlages = 0,0630 g	2 = verunglückt	
darin P_2O_5 = 0,0326	3 = 0,0256 g	
mithin $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ = 0,0304 g	4 = 0,0028	
	5 = 0,0000	

Versuch 3. Es wurden je 25 cc Ammonacetatlösung zum Fällern benutzt.

a) Lösung I.	$Ca_3P_2O_8$ in den Filtraten	Kalk als CaO in dem wieder gelösten $Ca_3P_2O_8$ bestimmt
Gew. des Niederschlages = 0,0673 g	2 = 0,0896 g	
darin P_2O_5 = 0,0340	3 = 0,0135	
mithin $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ = 0,0333 g	4 = 0,0000	0,0558 g
	zusammen = 0,1031 g $Ca_3P_2O_8$	
	entsprechend 0,0559 g CaO	
b) Lösung II.	$Ca_3P_2O_8$ in den Filtraten	Kalk als CaO in dem wieder gelösten $Ca_3P_2O_8$ bestimmt
Gew. des Niederschlages = 0,0628 g	2 = 0,0643 g	
darin P_2O_5 = 0,0320	3 = 0,0120	
mithin $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ = 0,0308 g	4 = 0,0009	0,0400 g
	zusammen = 0,0772 g $Ca_3P_2O_8$	
	entsprechend 0,0418 g CaO	

Versuch 4. Es wurden je 50 cc zum Fällern benutzt. Das dritte Filtrat war stets kalkfrei.

a) Lösung I.	$Ca_3P_2O_8$ im Filtrat	Kalk als CaO in dem wieder gelösten $Ca_3P_2O_8$ bestimmt
Gew. des Niederschlages = 0,0693 g	2 = 0,0416 g	
darin P_2O_5 = 0,0358	3 = 0,0000	
mithin $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ = 0,0335 g	zusammen = 0,0416 g $Ca_3P_2O_8$	0,0220 g
	entsprechend 0,0225 g CaO	

b) Lösung II.

c) Gew. des Niederschlages = 0,0625 g
 darin P_2O_5 = 0,0316
 mithin $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ = 0,0309

$$\begin{aligned} & \text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8 \\ & \text{im Filtrat} \\ & = 0,0467 \\ & = 0,0000 \end{aligned}$$

Kalk als CaO in
dem wieder gelösten
 $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ bestimmt

zusammen =	0,0467 g $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$	0,0256 g
entsprechend	0,0253 g CaO	

$\beta)$ Gew. des Niederschlages = 0,0650 g
 darin P_2O_5 = 0,0344
 mithin $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ = 0,0306 g

$\gamma)$ Gew. des Niederschlages = 0,0628 g
 darin P_2O_5 = 0,0326 g
 mithin $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ = 0,0302 g

c) Je 25 cc von Lösung I u. II.

Gew. des Niederschlages = 0,0660 g
 darin P_2O_5 = 0,0334

$$\text{mithin } \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,0326 \text{ g}$$

Versuch 5. Es wurden je 100 cc Ammoniacatlösung zum Fällen benutzt. Da das zweite Filtrat nur kleine Mengen $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ enthielt wurde nur zweimal gefällt.

a) Lösung I.

Gew. des Niederschlages = 0,0706 g
 darin P_2O_5 = 0,0365
 mithin $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ = 0,0341 g

Im Filtrat
2 = 0,0070 g $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$

b) Lösung II. α

Gew. des Niederschlages	= 0,0648 g
darin P_2O_5	= 0,0336
mithin $Al_2O_3 + Fe_2O_3$	= 0,0312 g

Ca ₃ P ₂ O ₈ im Filtrat	β	Ca ₃ P ₂ O ₈ im Filtrat	γ
0,0040 g	0,0630 g	0,0157 g	0,0660 g
	0,0320		0,0346
	<u>0,0310 g</u>		<u>0,0314 g</u>

Versuch 6. Die erste Fällung wurde mit 50 cc, die folgenden mit je 25 cc Ammonacetatlösung vorgenommen.

Lösung I.

a) Gew. des Niederschlages = 0,0593 g
 darin P_2O_5 = 0,0294
 mithin $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ = 0,0299 g

Im Filtrat

3 =	0,0040 g	$\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$
4 =	0,0000	

	b
Gew. des Niederschlages	= 0,0630 g
darin P_2O_5	= 0,0331
mithin $Al_2O_3 + Fe_2O_3$	= 0,0299 g

c	d	e	f
0,0607 g	0,0601 g	0,0635 g	0,0630 g
0,0301 g	0,0303 g	0,0333 g	0,0330 g
<u>0,0306 g</u>	<u>0,0298 g</u>	<u>0,0302 g</u>	<u>0,0300 g</u>

Versuchsreihe 2. Um zu beweisen, dass durch beliebig oft wiederholtes Lösen und Fällen des Niederschlages keine Verluste entstehen, wurden die nachfolgenden

Versuche ausgeführt. Gefällt wurde stets in der ganz schwach sauren, mit 10 cc phosphorsaurem Ammon (1:10) versetzten Lösung durch überschüssiges saures Ammonacetat.

Versuch 1. Mit einer Floridaphosphatlösung, in welcher die Alkoholmethode pro 50 cc = 1 g Substanz 0,0330 g $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ nachwies.

In 50 cc wurden gefunden:

a) 3 Mal gefällt

Gew. des Niederschlages	=	0,0708 g
darin P_2O_5	=	0,0368
<hr style="width: 100%;"/>		
mithin $Al_2O_3 + Fe_2O_3$	=	0,0340 g

b) 4 Mal gefällt

0,0704 g
0,0371
<hr/>
0,0333 g

Versuch 2. Mit einer Floridaphosphatlösung, welche in 50 cc 0,0317 g $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ enthält.

In 50 cc wurden gefunden:

Gew. des 2. Niederschlages	=	0,0688 g	0,0694 g	0,0727 g
- - 3. -	=	0,0665	0,0672	0,0707
- - 4. -	=	0,0663	0,0674	0,0718
- - 5. -	=	—	0,0675	0,0710
- - 6. -	=	—	—	0,0685
Im letzten Niederschlag P_2O_5	=	0,0342	0,0352	0,0365
mithin $Al_2O_3 + Fe_2O_3$	=	0,0321 g	0,0323 g	0,0320 g

Versuch 3. Mit einer Floridaphosphatlösung, in welcher die Alkoholmethode pro 50 cc = 1 g Substanz 0,0303 g $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ ermittelt hatte.

	a) 3 Mal gefällt	b) 4 Mal gefällt (das 4. u. 5. Filtrat CaO frei).	c) 5 Mal gefällt (das 4. u. 5. Filtrat CaO frei).	d) 6 Mal gefällt (das 4., 5. u. 6. Filtrat CaO frei).
Gew. des Niederschlags darin P_2O_5	= 0,0633 g = 0,0330	0,0657 g 0,0355	0,0608 g 0,0308	0,0620 g 0,0323
mithin $Al_2O_3 + Fe_2O_3$	= 0,0303 g	0,0302 g	0,0300 g	0,0297 g

Versuch 4. Um den directen Nachweis zu führen, dass bei Gegenwart von überschüssiger Phosphorsäure die phosphorsaure

Thonerde absolut unlöslich in der sauren Ammonacetatlösung ist, wurde folgendermaassen verfahren.

25 cc Alaunlösung, enthaltend 0,0336 g Al_2O_3 wurden mit 10 cc phosphorsaurer Ammonlösung (1:10) versetzt, der entstandene Niederschlag durch Salzsäure wieder gelöst und nach dem Zusatz von Methylorange so lange mit Ammon neutralisirt, bis die Flüssigkeit noch eben sauer reagirte. Sodann wurden 50 cc der sauren Ammonacetatlösung zugefügt und auf 70° erwärmt. Nach dem Abfiltriren des Niederschlages wurde das Filtrat ammoniakalisch gemacht und so lange gekocht, bis das überschüssige Ammoniak versiegt war. Es trat weder beim Kochen noch nach 24 stündigem Stehen die leiseste Trübung ein, womit bewiesen sein dürfte, dass auch nicht die kleinste Spur Thonerde in Lösung gegangen war.

Aus vorstehenden Ergebnissen scheint mir hervorzugehen:

1. dass es unter den angegebenen Versuchsbedingungen in keinem einzigen Falle gelungen ist, bei einmaliger Fällung einen auch nur annähernd kalkfreien Niederschlag zu erhalten,

2. dass selbst eine zweimalige Fällung nicht genügte, um einen vollständig kalkfreien Niederschlag zu erzielen. Selbst wenn ich die relativ grosse Menge von 100 cc = 25 g Ammonacetat zusetzte, wurden in allen 4 Fällen zu hohe Werthe gefunden, die offenbar auf einen wenn auch verschwindend kleinen Kalkgehalt des gewogenen Niederschlages zurückzuführen sein dürften,

3. dass es dagegen bei Anwendung reichlicher Mengen Ammonacetatlösung sehr wohl gelang, bei dreimaliger Fällung einen absolut kalkfreien Niederschlag zu erhalten, und zwar ohne dass nachweisbare Verluste an Thonerde stattgefunden hatten. Letzteres beweisen insbesondere die Versuche der Versuchsreihe 2, bei welchen das bis 6 Mal wiederholte Lösen und Fällen ausserhalb der Fehlergrenze liegende Verluste nicht herbeiführen vermochte.

V. Versuche über den Einfluss, welchen das Vorhandensein oder Fehlen überschüssiger Phosphorsäure auf die Genauigkeit der Resultate hat.

Versuch 1. In 50 cc einer Eisenoxyd- und Thonerdelösung waren enthalten: 0,0724 g $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$. Es wurde nur einmal gefällt.

a) ohne Zusatz von phosphors. Ammon.

In 50 cc wurden gefunden:

Gew. des Niederschlages = 0,1409 g
darin P_2O_5 = 0,0704

mithin $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ = 0,0705 g

b) mit Zusatz 0,5 g phosphors. Ammon.

In 50 cc wurden gefunden:

Gew. des Niederschlages = 0,1493 g
darin P_2O_5 = 0,0771

mithin $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ = 0,0722 g

Versuch 2. Mit einer künstlichen Phosphatlösung, welche in 50 cc 0,0368 g $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ enthält. Es wurde zweimal gefällt:

a) ohne Zusatz von phosphors. Ammon.

Gew. des Niederschlages = α 0,0678 g β 0,0680 g
darin P_2O_5 = 0,0322 0,0324

mithin $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ = 0,0356 g 0,0356 g

b) mit Zusatz von 0,5 g phosphors. Ammon:

Gew. des Niederschlages = α 0,0739 g β 0,0742 g
darin P_2O_5 = 0,0371 0,0376

mithin $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ = 0,0368 g 0,0366 g

Versuch 3. Mit einer Floridaphosphatlösung, die in 50 cc = 1 g Substanz 0,0303 g $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ enthält. Es wurde dreimal gefällt:

a) ohne Zusatz von phosphors. Ammon:

Gew. des Niederschlages = α 0,0465 g β 0,0458 g
darin P_2O_5 = 0,0214 0,0205

mithin $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ = 0,0251 g 0,0253 g

b) mit jedesmaligem Zusatz von 0,5 g phosphors. Ammon:

Gew. des Niederschlages = α 0,0650 g β 0,0628 g γ 0,0632 g
darin P_2O_5 = 0,0344 0,0326 0,0327

mith. $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ = 0,0306 g 0,0302 g 0,0305 g

c) mit jedesmaligem Zusatz von 1,0 g phosphors. Ammon:

Gew. des Niederschlages = α 0,0634 g β 0,0657 g
darin P_2O_5 = 0,0330 0,0355

mithin $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ = 0,0304 g 0,0302 g

Nach vorstehenden Zahlen erscheint es als durchaus nothwendig, die Fällung in einer überschüssige Phosphorsäure enthalten- den Lösung vorzunehmen. Es muss daher dem wieder gelösten Niederschlage vor dem Fällen stets 0,5 bis 1 g phosphorsaures Ammon zugesetzt werden, da im andern Falle offenbar Thonerde in Lösung bleibt.

Eine Erklärung für die letztere Thatsache ergibt sich ungezwungen, wenn man annimmt, dass in der überschüssige Phosphorsäure enthaltenden Lösung bei Temperaturen unter 70° stets die normalen, in saurem Ammonacetat völlig unlöslichen Phosphate von der Zusammensetzung $\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3 + \text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ausfallen und die theilweise Umwandlung derselben in die leichter löslichen basischen Salze erst durch die Einwirkung des heissen Wassers auf dem Filter stattfindet, nachdem durch das Auswaschen die überschüssige Phosphorsäure entfernt ist. Ein Beweis für die Richtigkeit dieser Ansicht konnte durch folgenden, ebenso einfachen wie instructiven Versuch erbracht werden.

25 cc Alaunlösung, enthaltend 0,0336 g Al_2O_3 , wurden mit 10 cc phosphorsaurer Ammonlösung (1:10) versetzt, der entstandene Niederschlag durch Salzsäure wieder gelöst und nach dem Zusatz von Methylorange so lange mit Ammon neutralisirt, bis die Lösung eben noch ganz schwach sauer reagirte. Sodann wurden 50 cc der sauren Ammonacetatlösung zugefügt und die Flüssigkeit auf 70° erwärmt. Nach dem Abfiltriren des Niederschlages

geschah das Auswaschen in der Weise, dass zunächst 5 Mal mit Wasser unter 70° und dann abwechselnd mit solchem von 90° und 70° ausgewaschen wurde. Jedes Filtrat, einem einmaligen Auswaschen entsprechend, wurde gesondert in einem Reagensglase aufgefangen, nach dem Ansäuern mit Salpetersäure und Molybdanlösung versetzt und gelinde erwärmt. Nachdem im 10. Filtrat nur noch Spuren von Phosphorsäure nachweisbar waren, wurde der Niederschlag in ein Becherglas gespült, 10 Minuten mit Wasser gekocht, abfiltrirt und das Filtrat auf Phosphorsäure untersucht.

Es zeigte sich, dass die Menge des Molybdanniederschlages in den ersten 5 Filtraten regelmässig abnahm. Dagegen konnte in den Filtraten 6 und 7, welche durch Auswaschen mit Wasser von 90° erhalten waren, eine deutlich sichtbare Zunahme des Molybdanniederschlages constatirt werden. In Filtrat 8 (Wasser von 70°) machte sich wieder eine Abnahme bemerkbar. Filtrat 9 (Wasser 90°) ergab zwar einen dem Augenschein nach wenig von 8 verschiedenen Niederschlag, dagegen konnten im Filtrat 10 (Wasser von 70°) nur noch Spuren von Phosphorsäure nachgewiesen werden. Endlich zeigte sich, dass nach dem Kochen des Niederschlages mit Wasser das Filtrat wieder einen relativ starken Molybdanniederschlag ergab.

Die vorstehenden Thatsachen

1. dass selbst nach 10 maligem Auswaschen noch Phosphorsäure im Filtrate nachweisbar war,

2. dass allein durch Auswaschen mit heisserem Wasser eine deutlich erkennbare Zunahme des Molybdanniederschlages bewirkt wurde, und

3. dass dem Niederschlage, aus dem durch Auswaschen mit heissem Wasser nur noch Spuren von Phosphorsäure entfernt werden konnten, durch Kochen mit Wasser wieder grössere Mengen Phosphorsäure entzogen wurden,

weisen klar darauf hin, dass einmal thatsächlich beim Auswaschen des Phosphatniederschlages eine theilweise Zersetzung des normalen in basisches Phosphat stattfindet, und dass zum anderen Male diese Umsetzung in basisches Phosphat um so grösser ist, eine je höhere Temperatur das zum Auswaschen benutzte Wasser hat. Sie erklären weiter in durchaus befriedigender Weise, warum es nicht möglich ist, einen Thonerde- und Eisenoxydphosphatniederschlag von der Formel $Al_2(PO_4)_2 + Fe_2(PO_4)_2$ zu erhalten, und warum es sehr schwierig ist, überhaupt einen solchen von constanter Zusammensetzung zu erzielen. Die Zusammensetzung des Niederschlages hängt eben, wie nach dem oben Gesagten kaum zweifelhaft sein dürfte, von der Art und Weise ab, wie das Auswaschen vorgenommen wird. Dieses aber absolut gleichmässig zu gestalten, wird nur selten gelingen, kann doch schon das schnell-

lere oder langsamere Filtriren und die dadurch hervorgerufene kürzere oder längere Einwirkung des warmen Wassers genügen, um kleine Differenzen in der Zusammensetzung des Niederschlages hervorzurufen.

VI. Die Ausführung der Acetatmethode auf Grund obiger Versuche. 50 cc entsprechend 1 g Substanz der salzsauren Phosphatlösung werden mit dem 2 bis 3fachen Volumen Wasser verdünnt, mit einem Tropfen Methylorangelösung (1 : 100) und unter beständigem Umrühren so lange mit verdünntem Ammoniak versetzt, bis die Flüssigkeit nur noch eben röthlich gefärbt erscheint, mithin ganz schwach sauer reagirt. Ohne auf den durch das nahezu vollständige Neutralisiren entstandenen Niederschlag Rücksicht zu nehmen, setzt man zu der Flüssigkeit 50 cc der sauren Ammonacetatlösung, welche im Liter 250 g käuflichen Ammonacetats gelöst enthält, und erwärmt auf 70°. Der Niederschlag wird sogleich abfiltrirt, 4 Mal mit Wasser unter 70° ausgewaschen und mit verdünnter Salzsäure wieder gelöst. Die mit 10 cc phosphorsaurem Ammon (1 : 10) versetzte Lösung wird wie oben annähernd neutralisirt, mit 25 cc der Ammonacetatlösung versetzt und auf 70° erwärmt. Nach nochmaligem Lösen und Fällen des Niederschlages wird derselbe auf dem Filter gesammelt, ausgewaschen, geglüht und gewogen. Der Glührückstand wird im Tiegel durch Erhitzen mit wenig conc. Salzsäure in Lösung gebracht und in ein Becherglas gespült. Etwa vorhandene Kieselsäure wird abfiltrirt, geglüht und gewogen und vom Gesamtniederschlag in Abzug gebracht. Die durch Zusatz von Ammoniak schwach sauer gemachte, aber noch klare Lösung wird mit 30 cc der gewöhnlichen ammoniakalischen Citronensäurelösung und 15 cc Magnesiamixtur versetzt und sodann durch Umrühren mit dem Glasstabe das Ausfällen der phosphorsauren Ammonmagnesia beschleunigt.

Es empfiehlt sich, stets das Filtrat des dritten Niederschlages schwach ammoniakalisch zu machen und längere Zeit zu kochen. Ist richtig gearbeitet, so entsteht nur ein geringer, wenige mg betragender Niederschlag von $Ca_3P_2O_8$. Im anderen Falle wird man gut thun, den Niederschlag nochmals zu lösen und wieder zu fällen.

Die ganze Arbeit des dreimaligen Fällens, vorausgesetzt, dass man genügend grosse Filter anwendet, lässt sich bequem innerhalb von 3 bis 4 Stunden ausführen. Man kann daher mit Hülfe der Acetatmethode die Bestimmung von Eisenoxyd und Thonerde als Phosphate in derselben Zeit vor-

nehmen, welche bei dem Glaser-Jones-Verfahren die Abscheidung des Kalkes in Anspruch nimmt. Ich hebe noch besonders hervor, dass ich eine Schwierigkeit, klare Filtrate zu bekommen, niemals gehabt habe und auch beim Auswaschen irgend welche Vorichtsmaassregeln nicht anzuwenden brauchte.

Enthält die Phosphatlösung nennenswerthe Mengen von organischer Substanz, so muss die letztere durch Kochen mit Brom oder einem anderen Oxydationsmittel zerstört werden, ehe die Fällung mit Acetat vorgenommen wird.

Auf das Vorhandensein von Kieselsäure braucht keine Rücksicht genommen werden, da diese ohnehin in dem gewogenen und wieder gelösten Phosphatniederschlag gefunden wird.

Ein Beweis dafür, dass die Phosphorsäurebestimmung in dem Phosphatniederschlag sehr wohl nach der Citratmethode vorgenommen werden kann, ist schon durch die Thatsache erbracht, dass in allen zur Herstellung der künstlichen Phosphatlösungen benutzten Eisenoxyd- und Thonerdelösungen der Gehalt derselben durch directe Bestimmung als Oxyd ermittelt wurde, während ich in den Phosphatlösungen selbst Eisenoxyd und Thonerde als Phosphate fällte und aus der nach der Citratmethode vorgenommenen P_2O_5 -Bestimmung der Niederschläge den Gehalt an Eisenoxyd und Thonerde feststellte. Die vorzügliche Übereinstimmung der auf diese verschiedene Weise ermittelten Zahlen (s. Abschn. I) dürfte als Beweis für die Anwendbarkeit der Citratmethode vollauf genügen. Nur der Vollständigkeit halber habe ich bei Mineralphosphatlösungen noch einige vergleichende Bestimmungen nach der Citrat- und Molybdänmethode ausgeführt, die, wie aus nachstehenden Zahlen ersichtlich, durchaus übereinstimmende Zahlen lieferten.

50 cc = 1 g Substanz der Phosphatlösung enthielten nach Glaser-Jones' Methode 0,0303 g $Al_2O_3 + Fe_2O_3$.

In 50 cc wurden gefunden:

	Molybdänmethode			Citratmethode	
	a	b	c	a	b
Gew. des Niederschlages	= 0,0634 g	0,0635 g	0,0630 g	0,0657 g	0,0634 g
darin P_2O_5	0,0330	0,0333	0,0330	0,0355	0,0326
mithin $Al_2O_3 + Fe_2O_3$	= 0,0304 g	0,0302 g	0,0300 g	0,0302 g	0,0308 g

VII. Übereinstimmung der nach der Alkoholmethode ermittelten Zahlen mit den nach der obigen Acetatmethode erhaltenen. Zu der Alkoholmethode wurden Königswasserlösungen, zu der Acetatmethode salzsaure Lösungen der Phosphate verwandt.

Phosphate	Alkoholmethode Proc. $Fe_2O_3 + Al_2O_3$	Acetatmethode Proc. $Fe_2O_3 + Al_2O_3$
Florida 1	3,64	3,74
" 2	3,34	3,35
" 3	2,80	2,85
" 4	3,17	3,21
" 5	3,03	3,05
Carolina	4,80	4,75
Mex. Phosphat	1,06	1,05

VIII. Schlussfolgerungen. Die wichtigsten Ergebnisse obiger Untersuchungen glaube ich in folgende Sätze zusammenfassen zu können:

1. Sowohl die nach der Glaser Jones'schen Methode wie auch die nach dem Acetatverfahren erhaltenen Niederschläge hatten nur in den seltensten Fällen eine gleichmässige Zusammensetzung, die aber in keinem Falle genau der Formel $Al_2(PO_4)_2 + Fe_2(PO_4)_2$ entsprach

2. Erklärt wurde diese Thatsache dadurch, dass zwar in überschüssige Phosphorsäure enthaltenden Lösungen ursprünglich die normalen Phosphate gefällt werden, dass dieselben aber durch das Auswaschen mit heissem Wasser eine theilweise Umsetzung in basische Phosphate erleiden.

3. Es kann deshalb niemals mit Genauigkeit durch Rechnung die in dem gewogenen Phosphatniederschlag enthaltene Menge an Phosphorsäure gefunden werden, sondern es ist dieselbe nur durch quantitative Bestimmung nach der Citrat- oder Molybdänmethode zu ermitteln.

4. Die Glaser'sche Angabe, dass unter bestimmten Bedingungen nach dem Acetatverfahren aus Mineralphosphatlösungen direct kalkfreie Niederschläge erhalten werden können, konnte in keinem Falle bestätigt werden.

5. Dagegen gelang es, durch mehrmaliges Fällen mit saurer Ammonacetatlösung bei 70° und unter Phosphorsäurezusatz kalkfreie Niederschläge zu erhalten, ohne dass Verluste an Thonerde nachweisbar waren.

6. Die mit dieser Modification des Acetatverfahrens erhaltenen Resultate stimmen in befriedigender Weise mit den nach der Alkoholmethode erhaltenen überein. Man kann daher die Bestimmung von Eisenoxyd und Thonerde in Mineralphos-

phaten mit Hilfe des obigen Acetatverfahrens auf wesentlich schnellere, einfachere und damit auch wohl zuverlässigere Weise vornehmen, als nach der umständlicheren Alkoholmethode möglich ist.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle der Fabrikleitung für das Interesse und Entgegenkommen, welches sie mir bei der Anfertigung der vorliegenden, recht zeitraubenden Arbeit erwies, meinen besten Dank abzustatten.

Rendsburg, Laboratorium der chemischen
Düngerfabrik.