

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1896. Heft 24.

Bestimmung der Sesquioxide in Phosphaten und Superphosphaten.

Von

Dr. v. Grueber.

Bislang schien die Glaser'sche Bestimmungsmethode die zuverlässigste und einfachste, um für Handelszwecke und im Betriebe der Superphosphatfabrikation die sog. Sesquioxide, d. h. das Eisenoxyd und die Thonerde, in den Phosphaten und Superphosphaten zu bestimmen. Ich habe noch vor wenigen Wochen auf dem internationalen Congress für angewandte Chemie in Paris dieselbe als die praktischste und genügend genaue Resultate ergebende empfohlen (S. 574 d. Z.).

Wenn ich nun auf dem Pariser Congresse nicht energischer dem Wunsche, diese Methode vom Congress als international empfohlen hingestellt zu sehen, Nachdruck gab, sondern mich damit begnügte, sie ebenfalls zur Prüfung in die von Herrn D. Sidersky vorgeschlagene und acceptirte Zusammensetzung der in den verschiedenen Staaten gebräuchlichen Methoden hineinzubringen, so geschah dies wesentlich deshalb, weil ich bereits mit der Prüfung und Ausarbeitung einer neuen vortheilhafter erscheinenden Methode beschäftigt war. Ich übergebe dieselbe in Folgendem der Öffentlichkeit, da sie die Prüfung bestanden hat.

Es ist nämlich nach meiner Ansicht bisher der Fehler gemacht worden, dass man stets die beiden Körper, das Eisenoxyd und die Thonerde, zusammen bestimmte und nicht daran dachte, dass vielleicht eine Methode der Einzelbestimmung rascher zum Ziele führen könnte, die dabei dann noch den Vorzug habe, dass man den Procentgehalt jedes einzelnen der beiden Körper kennlernte und dadurch allmählich auch in Erfahrung bringen könne, welcher von beiden der schädlichere in der Superphosphatfabrikation sei, worüber die Meinungen noch durchaus getheilt sind.

Meine Methode für gesonderte Bestimmung von Eisenoxyd und Thonerde in Phosphaten und Superphosphaten lautet folgendermaassen: 10 g Rohphosphat oder Superphosphat werden in einer Porzellanschale mit

150 cc Wasser und 20 cc conc. Salzsäure versetzt und anfangs mit aufgelegtem Uhrglas im Wasserbade bis zur Lösung des Phosphates erwärmt; hierauf wird das Uhrglas entfernt und ohne Verlust zur Trockne verdampft. Der Inhalt der Schale wird nun mit Salzsäure und Wasser unter Erwärmen wieder gelöst, in einen 500 cc-Kolben gespült, nach dem Erkalten bis zur Marke aufgefüllt und nach sorgfältigem Mischen durch ein trockenes Faltenfilter filtrirt. (Soll auch der unlösliche Rückstand bestimmt werden, so wird der Schaleninhalt durch ein glattes Filter in einen 500 cc-Kolben filtrirt, bis zum Verschwinden der Chlорreaction mit heissem Wasser ausgewaschen und nach dem Erkalten des Filtrats auf 500 cc aufgefüllt.)

Vom Filtrate kann ein aliquoter Theil zur Bestimmung der Phosphorsäure verwandt werden.

1. Bestimmung der Thonerde. 50 cc des Filtrats = 5 g Substanz werden in einem 200 cc-Kolben erhitzt und mit 20 proc. reiner Natronlauge möglichst neutralisiert, bis ein schwacher Niederschlag entsteht, sodann werden weitere 30 cc dieser Natronlauge zugesetzt, bis zum Sieden erhitzt und 10 Minuten unter häufigem Umschütteln an einem warmen Orte stehen gelassen. Nach dem Erkalten wird bis zur Marke aufgefüllt, gut durchgeschüttelt und durch ein trockenes Faltenfilter filtrirt. 100 cc des Filtrats = 0,5 g Substanz werden in einem Becherglase schwach angesäuert, d. h. bis der anfangs entstehende Niederschlag sich eben wieder in Salzsäure löst, dann zum Sieden erhitzt, mit Ammoniak schwach übersättigt und einmal aufgekocht. Der Niederschlag, welcher nur aus phosphorsaurer Thonerde besteht, wird gleich nach dem Absetzen filtrirt, bis zum Verschwinden der Chlорreaction ausgewaschen, getrocknet, gechlüht und gewogen und nach der Formel 244 : 102 berechnet bez. mit dem Factor 41,8 die gefundene Menge multiplicirt. Da 0,5 g angewandt wurde, so erhält man nach Verdoppelung die Thonerde gleich in Procenten.

Zwei künstlich hergestellte Phosphate bestanden aus:

I.	II.
3,24 . . . H ₂ O . . .	3,81
80,40 . . . Ca ₃ (PO ₄) ₂ . . .	60,26
6,50 . . . SiO ₂ . . .	3,50
2,90 . . . Fe PO ₄ . . .	12,65
1,96 . . . Al PO ₄ . . .	14,78
5,00 . . . Ca Fl ₂ . . .	5,00

Die Bestimmungen nach meiner Methode ergaben:

I.	II.
Proc. Al PO ₄	Proc. Al PO ₄
1,92	14,69
1,96	14,80
1,93	14,76
1,94	14,72
1,95	14,83

im Mittel 1,94 im Mittel 14,74

Es ist hierdurch erwiesen, dass sowohl bei kleinem als auch grösserem Gehalt an phosphorsaurer Thonerde die Methode genaue Resultate gibt und dass stark wechselnde Gehalte von phosphorsaurem Kalk und Kiesel-säure ohne Einfluss auf das Resultat sind.

Der Niederschlag bestand aus 41,75 Proc. Al₂O₃ und 58,08 Proc. P₂O₅, während er nach der Berechnung 41,80 Proc. Al₂O₃ und 58,20 Proc. P₂O₅ enthalten musste.

2. Bestimmung des Eisengehaltes. 100 cc von der sub 1. angefertigten salzsauren Lösung wurden in einen 250 cc-Kolben gegeben, reines Zink zugefügt, sowie nach Bedarf verdünnte Schwefelsäure und etwa 1 Stunde in der Wärme dem nascirenden Wasserstoff ausgesetzt, um das Eisenoxyd vollständig zu reduciren. Nach der Reduction wird abgekühlt, aufgefüllt und nach Fresenius 50 cc des Filtrates, die in ein 50 cc 20 proc. Schwefelsäure und 200 cc H₂O enthaltendes Becherglas gegeben wurden, zur Titration mit Chamäleonlösung genommen. Zu der austitrierten Flüssigkeit werden weitere 50 cc der Eisenlösung hinzugefügt und titriert und so noch ein drittes und nöthigenfalls viertes Mal; gewöhnlich stimmt schon die dritte Titration genau mit der zweiten überein und diese Zahl ist dann maassgebend: durch entsprechende Rechnung wird der Gehalt an Eisenoxyd leicht gefunden. Wird diese von Fresenius schon angegebene Theilung der Titration in mehrere Theile befolgt, so erhält man auch in salzsaurer Lösung genaue Resultate, und ist eine Entfernung des Chlors nicht nöthig.

Die Untersuchungen der vorher angeführten Rohphosphate I und II ergaben bei dieser Titration:

I.	II.
gefunden 1,50 Proc. Fe ₂ O ₃	6,76 Proc.,
während 1,54 Proc. und	6,70 Proc. Fe ₂ O ₃

hätten gefunden werden sollen.

Das in der Tabelle (S. 574 d. Z.) der Glaser'schen Analysen unter No. III auf-

geführte Floridaphosphat II, welches dort einen Mittelgehalt von 3,23 Proc. an Eisenoxyd und Thonerde ergeben hatte, zeigte nach meiner Methode untersucht folgenden Gehalt an:

$$\begin{aligned} \text{Thonerde} &= 1,93 \text{ Proc.,} \\ \text{Eisenoxyd} &= 1,12 \text{ Proc.} \end{aligned}$$

zusammen 3,05 Proc. Sesquioxide.

Die Glaser'sche Methode muss stets höhere Resultate ergeben, da die Halbirung die Verschiedenheit der Molekulargewichte nicht berücksichtigt.

Die Bestimmung von Eisenoxyd und Thonerde nach meiner vorstehend beschriebenen Methode hat gegenüber der Glaser'schen und den früher üblichen Bestimmungsmethoden den grossen Vortheil einer bedeutenden Zeitersparniß durch die Einfachheit des Verfahrens und der geringen Anzahl der Operationen für sich; sie schliesst den Fehler aus, welcher durch die bisher übliche Halbirung der gefundenen Gesamtmenge an phosphorsauren Sesquioxiden entsteht, und gewährt gleichzeitig den bedeutenden Vortheil, dass man beide Körper getrennt erhält, wodurch das Studium des Einflusses beider auf die Fabrikationsergebnisse wesentlich erleichtert ist.

Ich kann auf Grund meiner Untersuchungen diese Methode allen Collegen nur auf das Wärmste empfehlen.

Untersuchungen über verschiedene Bestimmungsmethoden der Cellulose.

Von

Dr. H. Suringar und B. Tollens.

(Schluss von S. 719.)

Unsere Aufgabe war nun, zu untersuchen, ob wirklich die reine Cellulose von Kali bei 180° nicht angegriffen wird.

Wir arbeiteten möglichst genau nach der obigen Methode, erhitzten jedoch die Rettorte statt im Ölbad in dem reinlicheren und angenehmeren Glycerinbade auf 180 bis 185°⁵⁰.

Zum Abfiltriren der gewonnenen Cellulose wandten wir später den Lange'schen Platinconus mit oder ohne eingelegtes getrocknetes Filter, zuerst jedoch einen Gooch'schen Porzellantiegel an, durch welchen die Filtration ebensogut von statthen ging. Die Trocknung der Cellulose er-

⁵⁰ Lange gibt (Zeitschr. f. physiol. Chem. 14 S. 219) an, dass er die Temperaturen des Öl-bades nie über 185° gesteigert hat, und S. 20 wird „Schmelzung bis zu 185°“ angeführt.