Eine Methode der Phosphorsäurebestimmung.

Von

L. Moeser und G. Frank.

(Aus dem Universitätslaboratorium von Prof. Naumann zu Giessen.)

Zur Phosphorsäurebestimmung in Mineralien wie Phosphorit, Apatit ist folgendes Verfahren ausgearbeitet worden¹⁾, das in den meisten Fällen einen Ersatz für die Molybdänmethode bietet:

In einem Rundkolben von ungefähr 100 *ccm* Inhalt werden 0,3 bis 0,5 *g* der zu untersuchenden Substanz mit 4 bis 6 *ccm* konzentrierter Schwefelsäure auf dem Sandbad bis zum Sieden erhitzt. Je nach der Natur des Stoffes erhält man den Kolbeninhalt 10 bis 50 Minuten im langsamen Sieden. Bei eisenarmen Kalkphosphoriten mit geringem Gehalt an Kieselsäure, organischen Substanzen, Chlor und Fluor genügen 10 Minuten, im anderen Falle ist längeres Erhitzen erforderlich. Ganz besonders ist darauf zu achten, dass nicht zur Trockne verdampft wird, wodurch sich ein Teil der Phosphorsäure als Pyro- oder Metaphosphorsäure, oder auch als Silizylphosphat der Bestimmung entziehen würde. Nach dem Erkalten bringt man 30 bis 40 *ccm* 95-prozentigen Alkohol und 2 *ccm* einer 10-prozentigen, alkoholischen Kalilauge hinzu und schüttelt die sich stark erwärmende Flüssigkeit gut um. Nach vollständigem Erkalten bringt man zuerst die überstehende klare Flüssigkeit und dann den Niederschlag auf das vorher mit Alkohol angefeuchtete Filter und wäscht 4 bis 6 mal mit 95-prozentigem Alkohol aus. Die Phosphorsäure befindet sich jetzt quantitativ im Filtrat, während alle Basen als Sulfate vollständig im Rückstand bleiben. Das Filtrat wird nun mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt und mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht. Durch Zusatz von ungefähr 25 *ccm* Magnesiamixtur zu der nahe zum Sieden erhitzten Flüssigkeit wird sodann die Phosphorsäure als Magnesiumammoniumphosphat gefällt und in üblicher Weise als Magnesiumpyrophosphat bestimmt.

Durch das Erhitzen mit einem grossen Überschuss von konzentrierter Schwefelsäure wird sämtliche Phosphorsäure in Freiheit gesetzt, beziehungsweise in alkohollösliche Form übergeführt. Gleichzeitig werden bei diesem Aufschluss störend wirkende Säuren, wie namentlich Chlorwasserstoffsäure und Fluorwasserstoffsäure, durch Verflüchtigung entfernt.

¹⁾ Frank, Diss. Giessen 1910.

Organische Substanzen werden grösstenteils durch Oxydation unschädlich gemacht und Kieselsäure durch Wasserentziehung in unlösliche Form übergeführt.

Die Trennung der Phosphorsäure von den Sulfaten wird durch 95-prozentigen Alkohol erreicht. In diesem löst sich die Phosphorsäure quantitativ und kann so vom Rückstand der Sulfate durch Filtrieren geschieden werden. Da die Sulfate des Kalziums, Eisens, Aluminiums wegen ihrer sehr feinen Verteilung sich nur schwer absetzen und beim Filtrieren die Poren des Filters verstopfen, so begünstigt man die Abscheidung des Niederschlags durch Zusatz alkoholischer Kalilauge. Das sich bildende, leicht filtrierbare Kaliumsulfat reisst die feinen Teilchen des Kalziumsulfats u. s. w. mit nieder und bewirkt, dass sich der Niederschlag rasch absetzt und gut filtrieren lässt.

Nach dem angegebenen Verfahren wird eine quantitative Trennung der Phosphorsäure von den Basen in fast allen Fällen erreicht. Nur die Trennung des Mangans von der Phosphorsäure ist bei grösserem Mangangehalt der Substanz meist keine vollständige. Während Eisenphosphorite, die nur geringe Mengen Mangan enthalten, gute Resultate geben, wird bei manganreicher Thomasschlacke nur eine unvollständige Trennung erzielt. In diesem Fall kann die Phosphorsäure jedoch als Manganoammoniumphosphat abgeschieden und als Manganopyrophosphat bestimmt werden.

Analysen.

1. Reines Trikalziumphosphat.

Theoretischer Prozentgehalt an $\text{PO}_4 = 61,21\%$.

Abgewogene Substanz <i>g</i>	Erhalten $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ <i>g</i>	Entsprechend PO_4 $\%$	Methode
0,4299	0,3084	61,18	Alkoholmethode
0,3821	0,2740	61,17	"
0,3959	0,2846	61,32	"
0,4484	0,3214	61,14	"
0,4771	0,3416	61,08	"
0,2894	0,2077	61,22	"
0,3251	0,2330	61,14	"
0,4879	0,3492	61,06	Molybdänmethode
0,4732	0,3383	60,99	"

2. Kalkphosphorit. Bestandteile: Phosphorsäure, Kieselsäure, Kohlensäure, Fluor, Kalzium, geringe Mengen Eisen, Aluminium, Magnesium, organische Substanz und Wasser.

Abgewogene Substanz <i>g</i>	Erhalten $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ <i>g</i>	Entsprechend PO_4 %/o	Methode
0,3150	0,1750	47,39	Alkoholmethode
0,3443	0,1915	47,44	"
0,4393	0,2450	47,57	"
0,3752	0,2087	47,45	"
0,3012	0,1670	47,30	"
0,3735	0,2073	47,37	"
0,3456	0,1925	47,51	"
0,3790	0,2114	47,58	"
0,3336	0,1854	47,41	Molybdänmethode
0,3758	0,2084	47,31	"

3. Kalkphosphorit. Bestandteile: Phosphorsäure, Kieselsäure, Fluor, Chlor, Kohlensäure, Kalzium, ferner geringe Mengen Eisen, Aluminium und Magnesium.

Abgewogene Substanz <i>g</i>	Erhalten $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ <i>g</i>	Entsprechend PO_4 %/o	Methode
0,4615	0,2524	46,65	Alkoholmethode
0,4550	0,2489	46,67	"
0,5078	0,2789	46,85	"
0,5100	0,2786	46,60	Molybdänmethode
0,4011	0,2199	46,77	"

4. Eisenphosphorit. Bestandteile: Phosphorsäure, Kieselsäure, Kohlensäure, Eisen, Aluminium, Kalzium, Wasser und organische Substanz, Spuren von Magnesium.

Abgewogene Substanz <i>g</i>	Erhalten $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ <i>g</i>	Entsprechend PO_4 %/o	Methode
0,4255	0,2484	49,82	Alkoholmethode
0,4109	0,2399	49,81	"
0,3140	0,1837	49,91	"
0,3047	0,1780	49,84	"
0,2808	0,1640	49,82	"
0,3948	0,2305	49,81	"
0,3844	0,2244	49,80	"
0,3861	0,2260	49,93	"
0,3189	0,1861	49,78	"
0,4280	0,2504	49,91	"
0,3270	0,1913	49,90	"
0,3977	0,2324	49,85	"
0,3561	0,2078	49,78	Molybdänmethode
0,3759	0,2199	49,90	"

5. Apatit. Bestandteile: Phosphorsäure, Kieselsäure, Fluor, Chlor, Kohlensäure, Kalzium, Eisen, Aluminium.

Abgewogene Substanz <i>g</i>	Erhalten $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ <i>g</i>	Entsprechend PO_4 %/o	Methode
0,5589	0,3474	53,01	Alkoholmethode
0,4803	0,2978	52,89	"
0,4391	0,2726	52,96	"
0,4523	0,2800	52,81	"
0,3977	0,2465	52,88	"
0,6775	0,4194	52,81	Molybdänmethode
0,5023	0,3112	52,85	"