Zur Bestimmung des Phosphors in Eisenerzen.

Von

Carl Holthof.

Bei meinem Eintritt in die Hüttenpraxis wurde mir von dem vorgesetzten Ingenieur geklagt, dass er in den verschiedensten Laboratorien die Phosphorbestimmung seiner Eisenerze habe machen lassen und dabei für dasselbe Muster Angaben erhalten habe, die zwischen 0,4 % und 1,2 % — also bis zum Dreifachen — schwankten. Wenn er nun auch das zum grossen Schaden der Industriellen selbst, wie auch der, eine Verwerthung ihrer Kenntnisse suchenden, gründlich ausgebildeten Analytiker eingerissene, fabrikmässig aufs Stück Analysiren und die damit naturgemäss verbundene Oberflächlichkeit der Arbeit als Hauptursache solcher enormer Differenzen ansah, so glaubte er doch auch ein Recht zu haben, Zweifel an der Zuverlässigkeit der zur Zeit üblichen Bestimmungsmethoden zu hegen, sei es, dass dieselben in den mit der Ausführung verbundenen Manipulationen noch unbekannten Anlass zu ungenauen Resultaten böten, sei es, dass die Methoden selbst nicht auf strikte richtigen Grundlagen fussten. Er beauftragte mich daher, die Phosphorbestimmung mit demselben Materiale auf verschiedenen Wegen auszuführen und nach den Ursachen entstehender Differenzen zu forschen.

Sämmtliche mir in Betracht kommende Methoden liefen auf schliessliche Abscheidung des Phosphors als c phosphorsaure Ammoniak-Magnesia und Bestimmung durch Wägen des geglühten Niederschlags als pyrophosphorsaure Magnesia, mit 27,928 % Phosphor, hinaus. Abgesehen von dem Verfahren die Probe mit Soda und etwas Kieselerde aufzuschliessen und die Phosphorsäure in der wässrigen Lösung der Schmelze zu bestimmen — welche ich, der Umständlichkeit der separaten Analyse, der nöthigen Abscheidung der Kieselerde halber, ferner in Anbetracht der Schwierigkeit phosphorsauen Kalk so ganz zu zersetzen und später bei viel Chloralkalien das Magnesiaammon-Phosphat ganz auszufällen, ganz unbeachtet liess — blieb mir:

A. die Methode der Abscheidung des Phosphors als basisch phosphorsaures Eisenoxyd in schwach essigsaurer, siedender Lösung, darauf folgendes Lösen des Niederschlags von phosphorsauem und basisch essigsauem Eisenoxyde in Salzsäure und Ausfällen der Phosphorsäure mit Magnesiamixtur aus dieser mit Citronensäure versetzten und mit Ammon übersättigten Lösung.

B. die Methode der Abscheidung des Phosphors durch Molybdänsäurelösung und Ausfällen der Phosphorsäure mit Magnesiamixtur aus dem in Ammon gelösten Niederschlage von Ammonmolybdänphosphat, nach vorheriger partieller Neutralisation des Ammons durch Salzsäure.

Die Methode A gab mir bei wiederholter Durchführung durchgängig zu niedrige Resultate; sie hat überdiess in der Ausführung grosse Unannehmlichkeiten und erfordert sehr viel Aufmerksamkeit. Der Niederschlag von Ammon-Magnesiaphosphat enthält stets Eisen und ist daher noch einmal in Salzsäure zu lösen und unter Zusatz von etwas Citronensäure wieder mit Ammon zu fällen, wodurch der Fehler der Löslichkeit des Ammon-Magnesia-Phosphates in citronensaurem Ammon vergrössert wird. Ich erhielt daher auch in allen Filtraten noch Reactionen mit Molybdänsäurelösung und konnte, beispielsweise, in den vereinigten Filtraten einer Bestimmung des Phosphors in einem Roheisen, für welches diese Methode nur 1,45 % ergab, — während eine Bestimmung mit Molybdänsäure (unter Anwendung derselben Lösung) 1,85 % lieferte — noch 0,40 % Phosphor durch Molybdänsäure zur Bestimmung bringen. Ob die vorliegenden Fehler trotz aller angewandten, möglichen Sorgfalt noch auf mangelhafte Ausführung der Operationen und dadurch mögliche Oxydation der nicht genügend heissen essigsauren Eisenoxydlösung zu den Niederschlag von phosphorsaurem Eisenoxyde wieder lösendem essigsaurem Eisenoxyde zurückzuführen waren, oder ob eine Löslichkeit des phosphorsauren Eisenoxydes auch in essigsaurem Eisenoxydul die bedeutenden Verluste gab, blieb zum vorliegenden Zweck gleichgültig, da die gleiche Sorgfalt selbst in einem technischen Laboratorium nicht stets angewandt werden konnte und nach obigen Erfahrungen die Methode verlassen werden musste.

Sehr zufriedenstellende Resultate gab die Methode B; dieselben wurden auch in salzsaurer Lösung ganz übereinstimmend, wenn die zur Ausfällung genommene Molybdänsäurelösung in grossem Ueberschuss — mindestens 60 CC. Lösung auf jedes Centigramm gelöster Phosphorsäure — vorhanden war, die freie Chlorwasserstoffsäure nicht über 2 % betrug, der Niederschlag die hinreichende Zeit zur Abscheidung hatte und jede Erwärmung über Blutwärme vermieden war. Vergleichende Versuche mit denselben Mengen Flüssigkeit gaben mir keine nennenswerthe Differenzen, wenn durch Eindampfen auf dem Wasserbade unter Zusatz starker Salpetersäure die Salzsäure entfernt und durch Salpetersäure ersetzt wurde, wie dieses inzwischen Vorschrift geworden ist. Doch

erfolgte in diesem Falle die Abscheidung des Niederschlags viel schneller und wurde durch Erwärmen noch beschleunigt. Es lässt sich also auch diese Bestimmung bei salzsauren Lösungen vornehmen, doch ist dann eine Hauptbedingung des Gelingens, dass ein stärkeres Erwärmen der Flüssigkeit vermieden wird, wie denn auch in der V. wie VI. Auflage der Anleitung zur quantit. Analyse von Prof. R. Fresenius nur ein Erwärmen bis 40° C. angegeben ist.

Wird die mit der salpetersauren Lösung von molybdänsaurem Ammon versetzte salzsaure Eisenlösung erwärmt, so zersetzen sich Salpetersäure und Salzsäure wechselseitig, es geht dabei das Lösungsmittel der Molybdänsäure verloren, und diese scheidet sich mit aus, wodurch dann in der überstehenden fast molybdänsäurefreien Flüssigkeit das ursprünglich gefällte Ammon-Molybdän-Phosphat wieder löslich wird; offenbar wird auch durch die freiwerdenden Chlorverbindungen das Ammon in dieser Verbindung zersetzt, dieselbe aufgehoben und somit Phosphorsäure wieder löslich gemacht. Daher lassen sich in den Filtraten solcher stärker erhitzten und deutlichen Chlorgeruch zeigenden Lösungen nach Einengen unter Zusatz von Salpetersäure, durch wiederholten Zusatz von Molybdänlösung stets noch ziemliche Mengen von Phosphorsäure zur Bestimmung bringen.

Da es in vielen Laboratorien üblich war, bei Ausführung dieser Methode, die mit der salpetersauren Molybdänlösung versetzte salzsaure Lösung der Probe über 60° und noch höher zu erhitzen, so ist wohl in den Fehlerquellen dieses Verfahrens ein Anlass zu Eingangs beregten Differenzen zu suchen.

Auf eine andere Fehlerquelle bei Durchführung dieser Sonnenschein'schen Bestimmungsmethode wollte ich in Folgendem hinweisen.

Nach bisherigen Vorschriften wird bekanntlich der Niederschlag mit Magnesiamischung in der Lösung des Ammonium-Molybdän-Phosphats in verdünntem, mit Salzsäure fast neutralisirtem Ammon als reine Phosphorsäure-Ammoniak-Magnesia angesehen. Auf anderweitige Beobachtungen gestützt, dass der isomorphe Niederschlag von Arsensäure mit Magnesiamischung stets noch überschüssige Magnesia enthielt, pflegte ich zu Eliminierung letzterer obigen Niederschlag nochmals in Salzsäure zu lösen und mit Ammon zu fällen; erhielt auch bei Prüfung der Filtrate sowohl mit Phosphorsäure, als mit Schwefelwasserstoff bedeutendere Niederschläge.

Die Magnesiamixtur hatte ich damals freilich noch mit schwefelsaurer Magnesia bereitet. Wiederholte Versuche ergaben mir aber, dass

auch das mit Chlormagnesium bereitete Reagens Niederschläge fällte, welche gewogen, in Salzsäure gelöst und nochmals mit Ammon in starkem Ueberschuss — so dass die Flüssigkeit mindestens 3 % freies NH_3 -Gas enthielt — gefällt, Gewichtsverluste zeigten, welche aus bisher bekannten Thatsachen nicht erklärbar waren. *) Die Filtrate erwiesen sich dabei Magnesia, sowie Molybdänsäure enthaltend, und zwar um so stärker, je flockiger der ursprüngliche Niederschlag ausgefallen war.

Ich fand aber auch oft die so nach zweimaliger Fällung erhaltenen Niederschläge noch Molybdän enthaltend, obschon ich mir eine Ursache dieses Umstandes nicht denken konnte. Um daher sicher zu gehen, nur reine Phosphorsäure-Ammon-Magnesia zu haben und in dem geglühten Niederschlag mit Bestimmtheit 27,93 % Phosphor in Berechnung stellen zu können, zog ich es schliesslich vor, die erhaltenen ersten Niederschläge immer in möglichst wenig Salzsäure zu lösen, die Lösung zur Abscheidung stets vorgefundener geringer Mengen Kieselerde zur Trockne zu bringen, und nach Aufnehmen mit einigen Tropfen Salzsäure und heissem Wasser durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff sämmtliches Molybdän auszufällen; darauf nach Abfiltriren und Einengen erst mit Ammon zu fällen und nach zwölfstündigem kaltem Stehen bei wohl bedecktem Glase zu filtriren und die Bestimmung zu Ende zu führen.

Gewiss wäre es von Wichtigkeit für die Praxis, wie von Interesse für die Wissenschaft, wenn der Ursache dieser Fehlerquelle in einem grösseren Laboratorium nachgeforscht und die Umstände, welche sie bedingen, klar gelegt würden.

Eine einfache Saug-Vorrichtung zum Schnellfiltriren.

Von

Carl Holthof.

(Hierzu die untere Abbildung auf Taf. III.)

Um die Vortheile des Filtrirens unter Druck auch in den Laboratorien nicht zu verlieren, welche durch örtliche Verhältnisse die Bunsen'sche Wasserluftpumpe nicht anwenden können, sind in dieser Zeit-

*) Ein gewisser Verlust findet bei dieser Art der Behandlung immer, d. h. auch bei reiner pyrophosphorsaurer Magnesia statt, vergl. meine Anleitung zur quantitativen Analyse, 5. Aufl. analyt. Belege **36**, 937 und Weber (Pogg. Annal. **73**, 146). R. F.