Über phosphorsaures Eisenoxyd.

Von

E. A. SCHNEIDER.

Mitteilung a. d. anorganischen Abteilung d. Kent Chemical Laboratory, Chicago, Ill.

Bis jetzt sind einige Elemente, viele Metallsulfide und Metalloxyde in kolloidale Lösung gebracht worden. Über die wasserunlöslichen Salze der Sauerstoffsäuren besitzen wir noch keine einschlägigen Daten. Mein erster Versuch in dieser Richtung, der mit dem normalen phosphorsauren Eisenoxyd unternommen wurde, ergab kein positives Resultat. Das gesuchte Hydrosol ist jedenfalls höchst unbeständig. Doch wurde im Laufe dieser Versuche das entsprechende Hydrogel kennen gelernt. Das chemische Verhalten desselben ist einigermaßen bemerkenswert; im folgenden soll darüber kurz berichtet werden.

Darstellung des Hydrogels des phosphorsauren Eisenoxydes.

Dreibasisch phosphorsaures Calcium wurde in Eisenchloridlösung eingetragen, solange es von derselben aufgenommen wurde. Der Lösungsvorgang wurde durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt. Die resultierende gelbliche, schwach opalisierende Flüssigkeit wurde nach vorhergehendem Filtrieren der Dialyse überlassen, in der Hoffnung, daß auf diese Weise das Hydrosol des neutralen phosphorsauren Eisenoxydes erhalten werden könnte. Es erwies sich im Laufe einer Anzahl von Versuchen, daß der Inhalt des Dialysators stets koagulierte, sobald die Chlorwasserstoffreaktion des Aufsenwassers an Intensität beträchtlich abgenommen hatte. Durch weitere Dialyse des Hydrogels ließen sich aus demselben die letzten Spuren von Chlorverbindungen entfernen. Die Analyse des Hydrogels ergab statt eines Verhältnisses von 47.01% P_2O_5 : 52.99% Fe_2O_3 , welches sich für normales phosphorsaures Eisenoxyd berechnet 44.26% P_2O_5 : 55.74% Fe_2O_3 . Ähnliche Zahlen wurden bei der Analyse von Hydrogelen anderer Darstellungen erhalten.

Es erübrigt noch, einige Worte bezüglich der physikalischen Eigenschaften des Hydrogels zu sagen. Die Farbe desselben ist braungelb; es hat die Konsistenz einer mehr oder weniger steifen Gallerte, je nach dem Wassergehalt, und hat in dieser Beziehung die größte Ähnlichkeit mit dem Kieselsäurehydrat.

Verhalten des Hydrogels gegenüber Ammoniak.

Das Verhalten des Hydrogels gegenüber Ammoniak muß als eigentümlich bezeichnet werden. Während erwartet werden konnte, daß auf Zusatz von Ammoniak basisch phosphorsaures Eisenoxyd nebst einigem phosphorsauren Ammonium gebildet würden, löste sich das Gel darin zu einer vollkommen klaren, braunroten Flüssigkeit. Diese letztere, der Dialyse überlassen, gab beträchtliche Mengen von Phosphorsäure an das Außenwasser ab. Es wurde Sorge getragen, dasselbe stark ammoniakalisch zu erhalten. Nach 13 Tagen war der Inhalt des Dialysators pektös geworden. Die Analyse desselben ergab Zahlen, die auf ein basisch phosphorsaures Eisenoxyd mit 17.63% Phosphorsäure stimmten.

Die Dialyse wurde fortgesetzt unter stetem Zusatz von Ammoniak zum Außenwasser. Nach weiteren 15 Tagen sank der Phosphorsäuregehalt des im Dialysator zurückgebliebenen phosphorsauren Eisenoxydes auf 11.07%, nach weiteren 19 Tagen auf 9.17%. Die Dialyse wurde nicht weiter fortgesetzt.

Bezüglich der Natur der ammoniakalischen Lösung des Gels ist es schwierig, ein Urteil abzugeben. Möglicherweise liegt hier eine Doppelverbindung von phosphorsaurem Eisenoxyd und Ammoniumphosphat vor, die allmählich dissoziiert.

Verhalten des Hydrogels gegenüber Kaliumhydroxyd.

Das Gel eines Ferriphosphates, welches 44.26% Phosphorsäure enthielt, wurde mit Kalilauge in der Kälte behandelt. Im gründlich ausgewaschenen Niederschlage von Eisenoxyd wurden 1.25% Phosphorsäure gefunden. Beim Behandeln des Gels in der Wärme mit Kalilauge wurden keine günstigeren Resultate erhalten: annähernd dieselbe Menge Phosphorsäure blieb beim Eisenoxyd zurück. Es erscheint mir nicht unmöglich, auf dieses Verhalten des Ferriphosphat-hydrogels gegenüber Kalilauge eine technische Methode der Abscheidung der Phosphorsäure vom Eisenoxyd zu gründen, wo man es mit natürlich vorkommenden, oder künstlich erzeugten Ferriphosphatverbindungen zu thun hat.

Nach dieser Methode würde man das basische Ferriphosphat mit einer zu dessen Auflösung nicht vollkommen genügenden Menge Salzsäure behandeln. Die auf diese Weise erhaltene Lösung von phosphorsaurem Eisenoxyd in Ferrichlorid, der Dialyse überlassen, liefert das Hydrogel des Phosphates, welches weiter mit Kalilauge zu behandeln ist. Das phosphorsaure Kali wird durch Filtration vom körnig abgeschiedenen Eisenoxyd getrennt und durch Eindampfen in trockene Form gebracht. Das bei der Dialyse ins Außenwasser übergehende phosphorsäurehaltige Eisenchlorid kann bei späteren Operationen benutzt werden.

Verhalten des phosphorsauren Eisenoxydes gegenüber einigen Lösungsmitteln.

a) Gegenüber Ammoniumhumat.

Dasselbe wurde in bekannter Weise aus einem humusreichen Prairieboden dargestellt. Die zu dem folgenden Versuche benutzte Lösung enthielt im Liter 2.72 g freies Ammoniak.

Die weitere Analyse derselben ergab folgende Resultate:

Der Eindampfungsrückstand von einem Liter hinterließ nach dem Glühen 0.8736 g Asche.

Analyse der Asche:

Fe_2O_3	69.80%
P_2O_5	18.71%
SiO_2	10.98%
	<hr/> 99.49%

75 g käufliches normales phosphorsaures Eisenoxyd wurden mit ungefähr 2 l dieser Lösung 5 Monate lang digeriert.

Der Eindampfungsrückstand eines Liters dieser Flüssigkeit wog 16.022 g. Derselbe hinterließ nach dem Glühen 9.144 g Asche.

Analyse der Asche:

Fe_2O_3	52.21%
P_2O_5	45.42%
SiO_2	2.00%
	<hr/> 99.63%

b) Gegenüber Ferrisulfat.

Die Löslichkeit des phosphorsauren Eisenoxydes in Ferrisulfat ist eine bekannte Thatsache. Dagegen habe ich den Umstand nicht vermerkt gefunden, daß konzentrierte Lösungen dieser Art das phosphorsaure Eisenoxyd sowohl beim Erwärmen als auch beim Verdünnen mit Wasser fast quantitativ ausfallen lassen.

Die oben mitgeteilten Thatsachen scheinen mir auch vom Standpunkte der Agrikulturchemie einiges Interesse zu verdienen.

Das „Zurückgehen“ des Superphosphates, welches so ängstlich bei der Fabrikation der Ware vermieden wird, beginnt ja unmittelbar nach dem Einbringen desselben in eine Ackerkrume, welche reich an Thonerde und Eisenoxyd ist. Was können wir thun, um das zurückgegangene Phosphat der Pflanze wieder leicht zugänglich zu machen? Das Verhalten des phosphorsauren Eisenoxydes gegenüber Ammoniak und Ammoniumhumat giebt darauf eine Antwort, die praktisch geprüft zu werden verdiente, wo die Verhältnisse günstig liegen. Ein Anfang ist in dieser Beziehung in den interessanten Versuchen von FITBOGEN¹ zu erblicken. Dieser Forscher hat vergleichende Düngungsversuche mit den Phosphaten des Kalkes und des Eisenoxydes mit Beimischung von Humussäure und von humussaurem Kalke zu dem letzteren angestellt. Bei Anwendung des phosphorsauren Eisenoxydes fielen die Resultate keineswegs so ungünstig aus, als erwartet werden konnte, namentlich bei gleichzeitiger Benutzung humussaurer Verbindungen. Bei Anwendung von Ammoniumhumat hätte man wohl noch befriedigendere Resultate erhalten.

Anschließend an diese Versuche ist das entsprechende Verhalten der phosphorsauren Thonerde vorläufig untersucht worden. Es löst sich mit Leichtigkeit in Aluminiumchlorid und in Aluminiumsulfat. Die Lösung in Aluminiumsulfat verhält sich beim Erwärmen und Verdünnen mit Wasser ähnlich der Lösung des phosphorsauren Eisenoxydes in Ferrisulfat. Die Löslichkeit des Thonerdephosphates in Ammoniumhumat wird gegenwärtig noch studiert.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. August 1893.

¹ *Bied. Centralbl.* [1885] 313—318.