

Kurzbeiträge.

DK 666.112.922

Analyse der Phosphat-Gläser.

In den glastechnologischen Laboratorien kommen öfters getrübe Phosphor-pentoxyd als Trübungsmittel enthaltende Gläser zur Analyse. Die Anwesenheit dieses Oxydes in der Glaslösung verursacht bei der Bestimmung der Metalle, von der III. analytischen Klasse angefangen, gewisse Komplikationen. Metalle, die aus saueren Lösungen entfernt werden, wie PbO, BaO, As₂O₃, Sb₂O₃, gegebenenfalls auch einige Farboxyde wie CuO, CdO, werden durch die Anwesenheit des Phosphor-pentoxydes nicht beeinflusst; zu Schwierigkeiten kommt es erst bei dem Ammoniakalisieren der Lösung. Bei der Fällung der Sesquioxyde durch Ammoniak geht das P₂O₅ in Form von Aluminium — beziehungsweise Eisenphosphat in den Rückstand über. Enthält die Lösung nicht genug dieser Stoffe, scheiden sich einige andere in der Lösung anwesende Metalle in Form von Phosphaten mit aus. So entstehen jedenfalls höhere Werte von Sesquioxyden und zwar aus dem Grunde, daß sie sich nicht in Form von R/OH/3, sondern als RPO₄ bilden, und daß Phosphate Mg, Zn, gegebenenfalls Co, Ca, Ni und Mn mitgefällt werden. Um diese ungewünschte Eigenschaft zu vermeiden, muß das P₂O₅ vor der Bestimmung der Sesquioxyde entfernt werden.

Es wurden einige Arbeitsmethoden zur Entfernung des P₂O₅ aus der Lösung ausgearbeitet und zwar mit Ammoniummolybdat, Silbercarbonat oder Bleisalzen u. a.; sämtliche Methoden weisen jedoch verschiedene Nachteile auf und sind oft langwierig. In den Versuchsräumen des GLASFORSCHUNGSINSTITUTS IN KÖNIGGRÄTZ wird bereits seit längerem nach einer auf üblichen Grundlagen des qualitativen Analysenganges aufgebauten Vorschrift gearbeitet. Das Phosphor-pentoxyd wird vor der Fällung der Sesquioxyde nicht entfernt, sondern gemeinsam mit denselben ausgefällt. Da nicht immer genügend Sesquioxyde im Glase enthalten sind, müssen sie in die Lösung zugegeben werden. Es ist vorteilhaft, dieselben in Form von Eisenchlorid zuzusetzen. Die weitere Aufgabe, Eisen und Phosphor von Aluminium zu trennen, ist leicht mittels Oxychinolin durchführbar. Eisen, sowie auch Phosphor, muß aus gesonderten Einwagen bestimmt werden. Der letztere könnte auch in der Sesquioxydlösung nach Entfernung von Eisen und Aluminium bestimmt werden, jedoch wäre die dazugehörige Vorbereitung der Lösung — Entfernung des überschüssigen Oxins und der Ammonsalze, besonders des Ammoniumazetats — viel langwieriger als eine neue Einwage des geprüften Glases. Enthält das Glas viel Aluminium oder Eisen, ist es nicht nötig, Eisenchlorid zuzusetzen. Eisen sowie Aluminium können dann sofort nach Ausfällung als Oxichinolate bestimmt werden. Dieses Arbeitsverfahren kann bei Analysen vulkanischer Gesteinsarten mit Vorteil benützt werden.

Bei der Glasanalyse wird wie üblich vorgegangen. Nach dem Sodaauflösung und doppeltem Abdampfen mit HCl zwecks SiO₂-Bestimmung wird das PbO und die übrigen Metalle der I. und II. analytischen Klasse mittels Schwefelwasserstoff und das Ba mittels Schwefelsäure entfernt. Da die Bleifällung eine sehr schwach saure Lösung erfordert, die bei Ammoniakalisierung leicht das Aluminium und Eisenphosphat, die sich in leicht saurer Lösung nicht wiederauflösen, ausscheidet, muß während der SiO₂-Bestimmung durch Abdampfen mit Flußsäure und Schwefelsäure die Lösung auf ein ganz kleines Volum abgedampft werden. Hiermit wird der größte Teil der Salzsäure entfernt und durch gehörige Verdünnung mit Wasser eine Lösung vorbereitet, die zur Fällung des PbS mit Schwefelwasserstoff gut geeignet ist.

Vor der Fällung der Sesquioxyde mit Ammoniak wird zur Lösung 0,2—0,3 g Eisenchlorid FeCl₃ · 6H₂O in die Lösung beigesetzt. Durch das Ammoniak fällt sämtliches Phosphor in Form von Eisenphosphat und der Eisenüberschuß sowie das Aluminium in Form von Hydroxyden aus. Der Niederschlag wird filtriert, mit Wasser durchgewaschen, mit dem Filter im Wasserbad in HCl aufgelöst, dann der Papierbrei abfiltriert, die Fällung wiederholt, und die Filtrate vereinigt. In dem in HCl noch einmal aufgelösten und von den Papierresten befreiten Niederschlag wird Eisen und Aluminium nach der in BERGS „Oxin“ S. 79 angeführten Vorschrift mit Oxichinolin abgesondert. Zur Lösung wird Ammoniumtartrat zugegeben, mit Ammoniak zu Methylrot neutralisiert, soviel Eisessig zugegeben, bis die Lösung etwa 15% Essigsäure enthält, Ammoniumazetat hinzugefügt und bei ungefähr 70° das Eisen mit

Oxichinolin gefällt. Der schwarze Niederschlag läßt sich gut mit qualitativem Filtrierpapier filtrieren und wird dann beiseitigt. Im Filtrat wird dann durch Neutralisieren der Lösung mit Ammoniak bis zur schwach ammoniakalischen Reaktion, u. U. durch Zusatz von etwas Oxin, bei der Wärme das Aluminium gefällt. Der Niederschlag wird mit Weißbandfilter filtriert, mit Wasser gewaschen und zu Al₂O₃ gegläht. Das Filtrat nach den Sesquioxyden wird auf übliche Art zu CaO, MgO, vielleicht ZnO und Mn₂O₃ verarbeitet.

Es ist selbstverständlich, daß das Eisen in gesonderter Einwage bestimmt werden muß, was auch üblich durchgeführt wird. Bei größeren Eisenmengen wird die Bestimmung titrimetrisch z. B. mit Permanganat, bei kleinen kolorimetrisch durchgeführt. Es muß jedoch beachtet werden, daß die Phosphate die bei kolorimetrischer Eisenbestimmung üblich verwendete Sulfoxyanidfärbung vermindern, und es ist daher erforderlich, den Phosphor aus der Lösung zu entfernen. In unseren Laboratorien bewährte sich die Entfernung des P₂O₅ mit Fe₂O₃-freiem Zirkonoxchlorid. Der durch Abdampfen mit HF und H₂SO₄ (nach entferntem H₂SO₄-Überschuß) gewonnene fast trockene Glasabdampfrückstand wird in 100 cm³ Wasser aufgelöst, 10 cm³ HCl zugefügt, bis zum Sieden erhitzt und 5 cm³ 10% Zirkonchlorid zugegeben. Am nächsten Tage wird der Niederschlag filtriert, mit Wasser gewaschen und in dem Meßkolben mit Wasser und einigen cm³ HNO₃ auf 150 cm³ verdünnt und der aliquote Teil kolorimetriert.

Das Verfahren wurde an Gläsern folgender Zusammensetzung erprobt:

SiO ₂	74,85	69,81	59,96	61,72
PbO	—	—	24,69	—
BaO	—	—	1,67	—
Al ₂ O ₃	0,48	2,88	0,21	7,67
Fe ₂ O ₃	0,08	0,10	0,07	2,20
CaO	5,28	9,28	0,18	12,52
MgO	3,34	0,46	—	Spuren

0,5—1 g fein gepulverten Glases wurde mit Soda aufgeschloßen und nach dem Auflösen immer 20 cm³ 1% Na₂HPO₄ · 12 H₂O, das ist ungefähr 0,04 g P₂O₅ zugefügt und auf die beschriebene Weise fortgeschritten.

Es wurden folgende Werte gefunden:

SiO ₂	74,71	69,89	60,07	61,71
PbO	—	—	24,60	—
BaO	—	—	1,67	—
Al ₂ O ₃	0,51	2,95	0,20	7,77
Fe ₂ O ₃	0,08*	0,10*	0,08**	2,21
CaO	5,25	9,32	0,10	12,47
MgO	3,39	0,45	—	Spuren

*) Nicht bestimmt. (Die Werte von früher her.)

**) Kolorimetrisch, nach Entfernung des P₂O₅ mit Zirkonoxchlorid, bestimmt.

Keiner der gefundenen Werte weist eine andauernd steigende oder sinkende Tendenz auf und es ist daher ersichtlich, daß die Unterschiede in den Werten nicht durch das Arbeitsverfahren verursacht werden.

Das Glas Nr. IV wurde ohne Eisenchloridzusatz analysiert, da sein Aluminium- und Eisenoxyd Gehalt genug hoch ist, um den ganzen Phosphor-pentoxyd zu binden. Das Eisenoxyd wurde in diesem Fall nicht in gesonderter Einwage, sondern direkt über Oxichinolat, bei genügender Oxydation durch Glühen als Fe₂O₃ bestimmt.

Die eigentliche Phosphorbestimmung im Glase wird am besten wie folgt durchgeführt: Das Glas wird mit HF und HNO₃ bis zur Trockne abgeraucht, der Rückstand in eine kleine Platinschale übertragen, einige Male mit HNO₃ abgedampft und die Lösung durch Ansäuern mit HNO₃ mit Zugabe von NH₄NO₃ für die Fällung mit Ammoniummolybdat vorbereitet. Der Niederschlag wird nach Auflösen in verdünntem Ammoniak durch wiederholte Fällung gereinigt. In der Lösung befindet sich nach Abbrauchen mit HF immer etwas SiO₂, die ebenfalls mit Ammoniummolybdat gefällt wird. Es muß daher im Weiteren nach WOY fortgeschritten, d. i. das Phosphor zu Magnesiumammoniumphosphat überführt und als Mg₂P₂O₇ gewogen werden.

AUTORISIERTES GLASFORSCHUNGSINSTITUT in Königgrätz.
4. 12. 1942. ZD. SCHAEFER. (15 811)