

Tabelle 2. Phosphorbestimmungen in arsenhaltigen Stahlproben vor und nach der Ausfällung des Arsens.

Bezeichnung der Probe	Arsen %	Phosphor		Fehler %	Mitgefälltes Arsen %
		im ursprünglichen Material %	nach Ausfällung des Arsens %		
9	0,03	0,065	0,058	0,007	23
10	0,02	0,063	0,051	0,012	60
11	0,02	0,063	0,055	0,008	40
12	0,02	0,064	0,057	0,007	35
13	0,02	0,062	0,050	0,012	60

Aus diesen Versuchen folgt, daß in der Tat die Gegenwart von Arsen die Phosphorbestimmung im Stahl erheblich zu beeinflussen vermag. Der durch das Mitfällen von Arsen bedingte Fehler beträgt hierbei bis zu 0,012 %/o. In diesem Höchsthalle sind demnach drei Fünftel des gesamten Arsens in den Niederschlag übergegangen.

Um größere Klarheit über die in Frage stehenden Erscheinungen zu gewinnen, wurde nunmehr, ausgehend von eingestellten Lösungen bekannten Gehaltes, eine planmäßige Untersuchung über das Verhalten der Phosphorsäure gegen Ammoniummolybdat bei Anwesenheit von Arsensäure begonnen. Die zuerst angestellten Versuche über das Verhalten von reiner Arsensäurelösung gegen Molybdat hatten das überraschende Ergebnis, daß bei Zimmerwärme überhaupt keine Fällung erhalten wurde. Es handelt sich daher bei den vorher beschriebenen Erscheinungen nur um Mitreißen des Arsens bei der Phosphorfällung. Nunmehr wurden unter Innehaltung der im Stahl vorliegenden Verhältnisse Versuche mit abgemessenen Lösungen von Eisen, Phosphorsäure und Arsensäure in wechselnden Mengen angestellt. Zur Verwendung gelangte eine Eisenchloridlösung, von welcher 50 ccm einem Gehalte von 5 g Eisen entsprachen. Da sämtliche Versuche in gleicher Weise angestellt wurden, konnte von der Berücksichtigung der in dieser Lösung vorhandenen kleinen Phosphormenge (0,002 % P), die ja bei allen Bestimmungen denselben Fehler hervorrief, abgesehen werden. Die erhaltenen Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 3 zusammengestellt. Die Prozentzahlen für die Gehalte an Phosphor und Arsen sind auf 5 g Einwage berechnet.

Aus dieser Zusammenstellung geht zunächst hervor, daß in der Tat unter den gegebenen Bedingungen die Anwesenheit von Arsen Fehler bei der Phosphorbestimmung nach dem Molybdatverfahren zu bewirken vermag. Die in Prozenten des angewandten Arsens ausgedrückte Menge des mitgerissenen Arsens ist verhältnismäßig um so größer, je kleiner die Menge des ursprünglich vorhandenen Arsens ist. Der

im Phosphorgehalte hierdurch bedingte Fehler ist um so größer, je mehr Arsen zugegen ist. Die ausgefällte Menge des Arsens ist annähernd proportional dem ursprünglichen Arsengehalte. Unter den innegehaltenen Versuchsbedingungen macht der hierdurch hervorgerufene Fehler bis zu einem Betrage von etwa 0,06 %/o Arsen im Höchsthalle 0,013 %/o im Phosphorwerte aus. Da in den früher untersuchten Stählen (vergl. Tabelle 1) der Arsengehalt nicht über 0,03 %/o betrug, dürfte im allgemeinen eine Fehlergrenze von 0,01 %/o für die Phosphorbestimmung im Stahle ausreichend sein. Dementsprechend müßte z. B. in allen Lieferungsbedingungen für Stähle hinreichender Spielraum für den Phosphorgehalt gelassen werden, falls bei der Phosphorbestimmung auf Arsen keine Rücksicht genommen werden soll. Dagegen sollte man in fraglichen Fällen stets eine Prüfung auf Arsen ausführen, um Gewähr für die Zuverlässigkeit der Phosphorbestimmung im Stahl übernehmen zu können.

Von den weiter ausgeführten Versuchen über den Einfluß verschiedener Umstände auf die Mitfällung des Arsens sei an dieser Stelle nur erwähnt, daß ein größerer Ueberschuß der angewandten Fällungsmittel den Fehler etwas verkleinert, während die Gegenwart von Chlorammonium die Mitfällung des Arsens begünstigt. Ueber diese Versuche wird in der ausführlicheren Abhandlung über den Gegenstand demnächst in den „Mitteilungen des Kgl. Materialprüfungsamtes zu Groß-Lichterfelde-West“ eingehender berichtet werden.

Da aus den bisher angeführten Versuchen folgt, daß die Gegenwart von Arsen merkliche Fehler in der Phosphorbestimmung hervorrufen kann, erschien es wünschenswert, ein Verfahren aufzufinden, das gestattete, die Mitfällung des Arsens zu vermeiden, ohne erst der umständlichen Arbeit der vorherigen vollständigen Entfernung des Arsens zu bedürfen. Infolgedessen wurden Versuche darüber angestellt, inwieweit die Gegenwart von freier Salzsäure die Ausfällung des Arsens bei der Phosphorbestimmung mittels Ammoniummolybdates zu verhindern vermag.

Zu diesem Zwecke wurden je 50 ccm der vorher erwähnten Eisenchloridlösung entsprechend 5 g Eisen mit abgemessenen Mengen der Phosphor- und Arsensäurelösungen versetzt und der nachstehend angeführten Behandlung unterworfen. Bei der Phosphorbestimmung wurden sodann folgende Werte gefunden (Tabelle 3 und 4).

Während somit bei Anwendung geringer Salzsäuremengen kein wesentlicher Einfluß auf das Endergebnis festzustellen ist, scheint aus den beiden letzten Versuchen (7 und 8) hervorzugehen, daß bei Ueberschuß von Salzsäure annähernd richtige Ergebnisse erhalten werden. Um zu ermitteln, ob tatsächlich die Salzsäure