

der Wärme in Lösung zu halten; andernfalls könnte ein Theil des Oxydes, durch das entstehende Manganchlorür umhüllt, der Wirkung der Säure entgehen.

Folgende Tabelle gibt die von uns beim Probiren eines Pyrolusits erhaltenen Resultate mit flüssiger Salzsäure (I) und mit gasförmiger Salzsäure (II, III):

	I	II	III
Angew. . . . g	0,1928	0,2174	0,1928
Hyposulfit . . cc	46,60	52,50	38,10
Mn O ₂ . . . g	0,1785	0,2011	0,1459
Mn O ₂ . . Proc.	92,56	92,49	92,44
Verf. Sauerstoff -	16,91	16,89	16,88

Es ist nicht ohne Interesse, die Menge Salzsäure zu kennen, welche für eine Bestimmung nöthig ist. Es kann hier natürlich nur von einer ungefähren Bestimmung der im Mittel angewendeten Menge die Rede sein. Eine in dieser Richtung gemachte Probe hat gezeigt, dass 1 l Salzsäuregas, also etwa 1,27 g genügt, wenn man 0,3 g bis 0,4 g Manganoxyd verwendet. Diese Menge Gas entspricht etwa 5 cc 25proc. Säure; davon ist ungefähr die eine Hälfte für die Reactionen nöthig und die andere, der Überschuss, wird mit dem Chlor von der Jodkaliumlösung gelöst.

Unser Verfahren kann ebenfalls zur Bestimmung des verfügbaren Sauerstoffs bez. des Bleisuperoxyds in den verschiedenen Mennigesorten des Handels benutzt werden. Man kann ebenso wie bei den Manganerzen verfahren. Eine Miniumprobe ergab:

	I	II	III	IV
Angew. . . . g	1,1138	1,0990	0,9106	0,6993
Hyposulfit . . cc	18,60	18,50	15,30	11,80
Pb O ₂ . . . g	0,1961	0,1950	0,1615	0,1244
Pb O ₂ . . Proc.	17,69	17,73	17,73	17,78
Verf. Sauerstoff -	1,17	1,17	1,17	1,18

I u. II. Mit flüssiger Salzsäure.
II u. III. Nach unserer Methode.

Wir haben versucht, die Salzsäure auf das trockene Oxyd einwirken zu lassen, dabei aber nur 12,78 Proc. PbO₂, d. h. etwa $\frac{2}{3}$ des wirklichen Gehaltes gefunden.

Wir haben ebenfalls versucht, unser Verfahren zur Bestimmung der Chromsäure anzuwenden; die Resultate sind wegen Bildung von Chromylchlorid unbefriedigend ausgefallen; wir hoffen aber durch Änderung des Verfahrens zum Ziele zu gelangen, sowie auch durch Anwendung gasförmiger Salzsäure andere analytische Fragen zu lösen.

Laborat. der anal. Chemie der Universität
Lüttich. April 1888.

Zur Bestimmung von Phosphorsäure in Thomasschlacke.

Von

Dr. M. A. v. Reis.

Mit Ausnahme von Phosphor im Eisen ist wohl kaum ein anderer Stoff innerhalb kurzer Zeit so häufig Gegenstand der Untersuchung gewesen, wie die Phosphorsäure der Thomasschlacke; die Abhandlungen, welche über die scheinbar so einfache Bestimmung der Phosphorsäure der Schlacke in den letzten drei Jahren veröffentlicht wurden, sind sehr zahlreich. Eine Hauptschwierigkeit bei der Bestimmung trat gleich anfangs dadurch hervor, dass mehrere Chemiker ausser der Phosphorsäure auch andere Verbindungen des Phosphors, vermuthlich Eisenphosphoret, in der Schlacke fanden. Bis jetzt gelang es mir nicht, in der hiesigen Schlacke eine solche Verbindung zu finden; in der aus der salzsauren Auflösung der Schlacke ausgeschiedenen Kieselsäure habe ich nie mehr als ganz geringe Spuren von Phosphor finden können; E. Thilo's¹⁾ Untersuchungen in dieser Richtung hatten dieselben negativen Resultate. Es ist jedoch auf Grund der Untersuchungen von Klein²⁾ und Jensch³⁾ nicht zu bezweifeln, dass in einzelnen Schlacken in Salzsäure unlösliche Verbindungen vorkommen; ihre Menge ist aber sehr klein, selten 0,3 bis 0,4 Proc. als Phosphorsäure berechnet. Da aber diese Verbindungen in den seltensten Fällen vorkommen, — wie es scheint nur in Schlacken von bestimmter Herkunft, — und da der Werth der Schlacke nur von ihrem Gehalt an Phosphorsäure abhängig ist, so ist kein Grund vorhanden, dieselben bei Verkaufsanalysen zu berücksichtigen. Früher wurden sie freilich vielfach in den Kreis der Untersuchungen gezogen, und je nachdem man Rücksicht auf das Eisenphosphoret nahm oder nicht, richtete sich die Wahl der Lösungsmittel; dies hatte eine sehr verschiedenartige Behandlung der Schlacke zur Folge.

Zur Bestimmung der in Lösung gebrachten Phosphorsäure sind ebenfalls viele Verfahren in Anwendung gebracht. Es wird deshalb beinahe in jedem Laboratorium nach einem besonderen Verfahren gearbeitet, und dies hat, seitdem das Schlackenmehl ein so bedeutender Handelsartikel geworden ist, seine grossen Unzuträglichkeiten. Da ich selber unter diesen zu leiden hatte, so habe

¹⁾ Jahresb. 1887 S. 289.

²⁾ Jahresb. 1886 S. 311.

³⁾ Jahresb. 1886 S. 41.

ich die mir bekannten Methoden geprüft und mit einander sowohl in Betreff der Schnelligkeit als auch der Sicherheit des Arbeitens verglichen.

In erster Reihe seien die Aufschliessungsverfahren erwähnt und zwar zuerst die, welche die Gesamtmenge des Phosphors der Schlacke berücksichtigen.

I. Die Schmelzmethode von Klein⁴⁾. 1 Th. Schlacke wird mit 3 Th. eines Gemisches von 1 Th. Kaliumchlorat und 4 Th. Natriumcarbonat geschmolzen; die Schmelze wird mit Salzsäure in Lösung gebracht, zur Trockne eingedampft und die Kieselsäure abfiltrirt. Mittels dieser Methode wird vorhandenes Eisenphosphoret sicher zu Phosphorsäure oxydirt.

II. Behandlung der Schlacke mit Königswasser von Kosmann⁵⁾. Die Probe wird mit Königswasser unter häufigem Ersatz der Salpetersäure auf 100° erwärmt und darauf die Kieselsäure abgeschieden. Diese Methode wird ebenfalls eine vollkommene Oxydation des Phosphors ergeben, vorausgesetzt, dass lange genug mit Königswasser erwärmt wird; denn nach Klein ist die für die Oxydation der verschiedenen phosphorethaltigen Schlacken nöthige Zeit von verschiedener Dauer. Man läuft deshalb leicht Gefahr, zu kurze Zeit zu erwärmen und in Folge dessen zu wenig Phosphor zu finden.

III. Aufschliessen mit Salpetersäure. Jensch⁶⁾ gibt Resultate seiner Behandlung der Schlacke mit Salpetersäure an, die mit denen der Schmelzmethode übereinstimmen; die Art der Ausführung ist nicht angegeben, doch muss hier jedenfalls, wie bei der Königswassermethode, eine mehrstündige Erwärmung bei 100° stattfinden. Für meinen Versuch erwärmte ich 10 g Schlacke 4 Stunden lang mit 50 cc Salpetersäure von 1,2 sp. G., wonach die Kieselsäure ausgeschieden wurde.

IV. Aufschliessen mit Königswasser und Schwefelsäure von Brunnemann⁷⁾. 10 g Schlacke werden mit 30 cc Wasser angerührt, dann mit 80 cc concentrirter Salzsäure und 50 cc conc. Salpetersäure erwärmt; hierzu werden 10 cc conc. Schwefelsäure gefügt und $\frac{1}{2}$ Stunde lang gekocht. Die Flüssigkeit wird dann in einen heisses Wasser haltenden Literkolben gespült, der Kolben mit heissem Wasser nahezu gefüllt und umgeschüttelt, wobei sich aller Gips löst. Nach der Abkühlung und Auffüllung wird ein Theil der Flüssigkeit zur Entfernung der Kieselsäure eingedampft. Dieses Verfahren gibt

mit der Schmelzmethode übereinstimmende Resultate; es muss aber beim Kochen gut aufgepasst und das Glas häufig geschwenkt werden, da sonst durch Absetzung von Gips heftige Stösse entstehen, die ein Zerspringen des Glases oder Verspritzen der Flüssigkeit verursachen.

Bei den folgenden Verfahren sind die Lösungsmittel ohne oxydirende Wirkung.

V. Aufschliessen mit Salzsäure von Klein⁸⁾. 10 g Schlacke werden mit 150 cc Salzsäure von 1,10 sp. G. 60 bis 70 Minuten lang in einem Kolben lebhaft gekocht, die Kieselsäure abgeschieden und das Filtrat auf 0,5 l gebracht. Dieses sowohl als auch die folgenden Verfahren berücksichtigen nur die vorhandene Phosphorsäure.

VI. Aufschliessen mit Salzsäure von Thilo⁹⁾ und Kennepohl¹⁰⁾. Die Untersuchungen dieser Chemiker zeigen, dass das Ausscheiden der Kieselsäure überflüssig ist. Die Molybdänverbindungen der Kieselsäure scheiden sich nur in sehr geringer Menge mit denen der Phosphorsäure aus, sind in reinem, sowie in salpetersäurehaltigem Wasser leicht löslich und lassen sich deshalb beim Auswaschen leicht entfernen; der Magnesianiederschlag ist kieselsäurefrei. 10 g Schlacke werden zur vollständigen Vertheilung der Schlacke mit 100 cc Wasser angerührt, dann unter Zusatz von 50 cc Salzsäure von 1,2 sp. G. 5 Minuten lang gekocht, auf 500 cc aufgefüllt, davon eine beliebige Menge mit Molybdän gefällt und der gelbe Niederschlag mit 5 proc. Salpetersäure ausgewaschen.

VII. Methode von Vogel¹¹⁾. 0,5 g Schlacke wird mit 50 cc Salzsäure von 1,03 sp. G. einige Male umgerührt und dann durch 24 Stunden stehen gelassen. Die Lösung wird hierauf filtrirt, das Filtrat zur Trockne eingedampft, auf 110° erhitzt, mit heissem Wasser und Salpetersäure aufgenommen, filtrirt und das Filtrat mit Molybdän gefällt.

VIII. Aufschliessen mit Flusssäure. A. Müller¹²⁾ hob in der Naturforscherversammlung zu Berlin 1886 hervor, dass die grosse Kieselsäuremenge die Bestimmung der Phosphorsäure in der Schlacke erschwere, indem dieselbe leicht Verbindungen mit der Kieselsäure eingehe. Er schlug vor, die Schlacke zuerst mit Flusssäure zu behandeln, um so die Kieselsäure zu entfernen. Um die Anwendbarkeit des Vorschlages zu erproben, behandelte ich in einer Platinschale 10 g

⁴⁾ Jahresb. 1886 S. 311.

⁵⁾ Jahresb. 1886 S. 39.

⁶⁾ Jahresb. 1886 S. 41.

⁷⁾ Jahresb. 1887 S. 288.

⁸⁾ Jahresb. 1886 S. 311.

⁹⁾ Jahresb. 1887 S. 289.

¹⁰⁾ Chemzg. 1887, S. 1089.

¹¹⁾ Jahresb. 1887 S. 291.

¹²⁾ Chemzg. 1886 S. 1184.

Schlacke mit 25 cc concentrirter Salzsäure; nach Lösung der Schlacke wurde ebenso viel concentrirte Flusssäure zugefügt und die Schale bei schwacher Erwärmung so lange stehen gelassen, bis der Inhalt dickflüssig geworden. Derselbe wurde dann mit verdünnter Salzsäure in Lösung gebracht und auf 0,5 l verdünnt.

IX. Aufschliessen mit verdünnter Schwefelsäure. Mohr¹³⁾ bedient sich zur Aufschliessung der Schlacke verdünnter Schwefelsäure. 2 g Schlacke werden in einem Mörser mit 2 proc. Schwefelsäure zerrieben und in einen 100-cc-Kolben gespült; die Flüssigkeit wird unter häufigem Umschütteln 1 Stunde lang digerirt, wonach die Zersetzung beendet sein soll. Es gelang mir aber nicht, mit so verdünnter Säure eine vollkommene Zersetzung der Schlacke zu erzielen; ich musste eine bedeutend stärkere unter Zuhülfenahme von Wärme benutzen. 10 g Schlacke wurden mit 150 cc Schwefelsäure von 1,10 sp. G. 15 Minuten lang gekocht, wobei eine vollkommene Aufschliessung stattfand.

X. Aufschliessen mit concentrirter Schwefelsäure. Prof. Ende¹⁴⁾ schlug auf der Naturforscherversammlung 1887 vor, die Schlacke mit concentrirter Schwefelsäure zu behandeln, damit die Kieselsäure sofort unlöslich würde. G. Loges¹⁵⁾ führt dies folgendermassen aus: 10 g Schlacke werden mit 50 cc Schwefelsäure (1 : 3) erwärmt, dann 25 cc concentrirte Schwefelsäure zugefügt und so lange erhitzt, bis weisse Dämpfe auftreten. Nach dem Erkalten wird auf 500 cc aufgefüllt und filtrirt.

Um diese zehn Aufschliessungsverfahren mit einander zu vergleichen, habe ich für jedes zwei Lösungen hergestellt und in diesen mittels Doppelanalyse die Phosphorsäure bestimmt. Die Concentration der Lösungen war so gewählt, dass 100 cc Lösung 2 g Schlacke entsprach. Zur Fällung wurden 32 cc mit Molybdän- und Magnesiummischung gefällt; die erhaltenen cg des Pyrophosphats geben dann direct den Procentsatz der Phosphorsäure. Die Ergebnisse sind in untenstehender Tabelle zusammengefasst; die römischen Ziffern bezeichnen die unter diesen beschriebenen Methoden.

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
	Proc.									
A 1 . . .	15,98	16,05	15,97	15,98	16,00	16,08	16,05	15,96	16,02	15,95
2 . . .	16,04	16,06	16,02	16,00	15,98	16,06	16,02	16,02	15,96	16,00
B 1 . . .	16,07	16,01	16,00	16,02	15,97	16,07	16,07	16,04	15,93	15,96
2 . . .	16,02	16,07	15,75	15,97	16,04	16,04	16,01	16,08	16,01	15,96

Es geht aus diesen Zahlen zur Genüge hervor, dass es im Allgemeinen gleichgültig ist, ob man mit oder ohne Zuhülfenahme von Oxydationsmitteln die Schlacke in Lösung bringt, sowie ob man die Kieselsäure vorher ausscheidet oder sie in Lösung lässt. Freilich wäre in dem Falle, dass der Phosphor in anderer Form als der der Phosphorsäure aufträte, die Anwendung von oxydirenden Mitteln geboten; dieser Fall kann aber nach dem vorher Gesagten ausser Betracht bleiben. Es folgt hieraus, dass die einfachste Aufschliessungsmethode, die Auflösung in Salzsäure ohne Ausscheidung der Kieselsäure, für alle Fälle der Praxis vollkommen ausreicht. Bei den folgenden Versuchen sind die Proben, wenn nicht anderes ausdrücklich erwähnt, nach dieser Methode behandelt worden. Dieselbe übertrifft auch in der That alle übrigen an Einfachheit; abgesehen von dem Zeitverlust, der durch Ausscheiden der Kieselsäure entsteht, ist eine mehrstündige Behandlung mit den verschiedenen Lösungsmitteln nothwendig.

Wird aber aus irgend einem Grunde die Ausscheidung der Kieselsäure nöthig, so zeichnet sich die Aufschliessung mit concentrirter Schwefelsäure vor allen anderen Methoden durch Einfachheit und Schnelligkeit aus. Eine Abart dieser Methode, welche in einer halben Stunde sowohl die Schlacke auflöst als die Kieselsäure ausscheidet, werde ich in der Folge anführen.

Zur Bestimmung der durch irgend eine der angegebenen Verfahren in Lösung gebrachten Phosphorsäure sind verschiedene Verfahren in Anwendung gebracht; sie lassen sich in zwei Hauptgruppen scheiden: entweder wird die Phosphorsäure mit Molybdän gefällt, oder sie wird direct mit Magnesiummischung niedergeschlagen. Die Molybdänmethode wird auch wieder auf verschiedene Arten ausgeführt, indem der Niederschlag in den Magnesianiederschlag übergeführt oder direct zur Bestimmung der Phosphorsäure verwandt wird.

A. Bestimmung der Phosphorsäure als Magnesiumpyrophosphat. Die Flüssigkeit wird mit so viel ammoniakalischer Ammoniumnitratlösung (1100 g $\text{NH}_4 \text{NO}_3$ +

1000 g Wasser + 300 cc Ammoniak von 0,91) versetzt, dass die Endflüssigkeit 15 bis 20 Proc. Ammoniumnitrat hält. Entsteht

¹³⁾ Jahresb. 1887 S. 290.

¹⁴⁾ Chemzg. 1887 S. 1195.

¹⁵⁾ Rep. anal. 1887 S. 2; Jahresb. 1887 S. 291.

durch Ammoniak ein Niederschlag, so wird derselbe durch Salpetersäure in geringem Überschuss gelöst. Die Flüssigkeit wird dann zum Sieden erhitzt und mit soviel Molybdänlösung (150 g Ammoniummolybdat auf 1 l haltend) versetzt, dass auf 0,1 g Phosphorsäure 70 bis 80 cc kommen. Bei Anwendung von 10 g Schlacke in 500 cc und 32 cc Flüssigkeit sind 50 cc Ammoniumnitrat und 75 cc Ammoniummolybdat ausreichend. Die heisse Flüssigkeit bleibt 10 bis 15 Minuten bei 70 bis 80° stehen und dann ungefähr ebenso lange zum Abkühlen; der Niederschlag wird in bekannter Weise ausgewaschen, gelöst und mit 20 cc Magnesiamischung bei tropfenweisem Zusatz gefällt; nach zweistündigem Stehen wird filtrirt, ausgewaschen, zuletzt mit Alkohol, um das Trocknen des Niederschlages zu beschleunigen, und dann in einem Porzellantiegel geglüht.

Bei diesem Verfahren ist das Hauptaugenmerk auf Erzielen eines vollkommen weiss gebrannten Pyrophosphates zu richten; bei grösseren Mengen hat dies seine Schwierigkeit; der Glührückstand ist oft inwendig schwarz, wenn derselbe auch äusserlich weiss erscheint. Um einen gänzlich weiss gebrannten Glührückstand zu erzielen, wird der Tiegel mit dem trockenen Niederschlag erst vor der Muffel erhitzt bis zur vollständigen Verkohlung des Filters und dann in der hell rothglühenden Muffel eine Stunde lang geglüht. Je stärker die Hitze, je sicherer erreicht man seinen Zweck. Die Porzellantiegel müssen vor dem Glühen tarirt sein, da bei der starken Hitze die Emaille von dem Pyrophosphat leicht angegriffen wird. Das durch dieses Verfahren erhaltene Pyrophosphat ist jedoch nie ganz rein weiss, sondern hat immer einen Stich ins Gelbliche, die Folge von kleinen Verunreinigungen, verursacht durch Spuren von Molybdän- und Vanadinsäure. Auch bleibt beim Lösen des Pyrophosphats ein kleiner Rückstand; die verschiedenen Verunreinigungen betragen aber niemals mehr als 0,5 Proc. der Phosphorsäure, sodass durch Auflösen des Pyrophosphats, Behandeln mit Schwefelwasserstoff und Wiederfällen die Differenz nie 0,1 Proc. Phosphorsäure erreicht.

B. Bestimmung als phosphormolybdänsaures Ammon. Die mit Salpetersäure oxydirte Phosphatlösung wird mit soviel Ammoniumnitratlösung versetzt, dass die Endlösung 20 bis 25 Proc. Ammoniumnitrat hält, dann auf 90° erhitzt, mit Molybdän gefällt und stehen gelassen, bis die Flüssigkeit sich vollständig geklärt hat. Der Niederschlag wird viermal mit Ammoniumnitrat,

zweimal mit Salpetersäurewasser, dreimal mit reinem Wasser, zweimal mit Alkohol und einmal mit Äther ausgewaschen; dann wird er bei 100 bis 110° bis zum constanten Gewicht getrocknet.

Diese Methode verlangt etwa dreistündiges Trocknen und bei genauen Analysen zweimaliges Wägen, sodass sie kaum schneller ausführbar ist, als Methode A. Eine Fehlerquelle liegt in der mehr oder weniger starken Reduction, welche die Molybdänsäure in Berührung mit dem Filtrirpapier erleidet. Gehalt an Phosphorsäure 3,794 Proc.

C. Bestimmung als phosphormolybdänsaures Molybdänoxid nach Meineke¹⁶⁾. Die Phosphorsäurelösung wird mit 100 cc Wasser, 100 cc Ammoniak von 0,92 sp. G. und 100 cc Salpetersäure von 1,36 sp. G. versetzt. Die heisse Flüssigkeit wird soweit abgekühlt (auf etwa 48°), dass dieselbe nach dem Fällen mit Molybdän eine Temperatur von 40 bis 42° besitzt. Nachdem der Niederschlag sich vollständig abgesetzt, wird filtrirt, hierauf mit Ammoniumnitrat, die letzten paar Male mit Wasser und dann mit Alkohol und Äther ausgewaschen. Nach dem Trocknen wird der Niederschlag vom Filter getrennt, dieses bei niederer Temperatur in einer Platinschale verbrannt, der Niederschlag zugefügt und mittels eines Iserlohner Brenners unter fortwährendem Umrühren auf 400 bis 500° erhitzt, bis Alles eine dunkelblaugrüne Farbe angenommen hat. Der Rückstand hält 4,018 Proc. Phosphorsäure. Dieses Verfahren gibt genauere Resultate, als das unter B angeführte, ist auch bedeutend schneller ausführbar; bei einer grösseren Anzahl Proben aber ist es etwas beschwerlich, da jede Probe bei dem 5 bis 6 Minuten dauernden Glühen stetig umgerührt werden muss.

D. Kalimolybdatmethode von Korschelt¹⁷⁾. Es genügt hier auf diese Methode hingewiesen zu haben, da sie als unzuverlässig nicht mehr benutzt wird.

E. Titriren der Molybdänsäure mit Ammoniak von Thilo¹⁸⁾. Die Flüssigkeit wird wie gewöhnlich mit ammoniakalischem Ammoniumnitrat und Salpetersäure versetzt, auf 70° erwärmt, mit Molybdän gefällt, nach 5 Minuten langem Stehen bei dieser Temperatur filtrirt und mit 20 proc. Ammoniumnitrat bis zu neutraler Reaction ausgewaschen. Der Niederschlag sammt Filter wird in eine Porzellanschale gebracht und soviel titrirtes Ammoniak hinzugefügt, bis der Niederschlag

¹⁶⁾ Jahresb. 1886 S. 28.

¹⁷⁾ Z. d. V. z. Beförd. d. Gewerbe. 1877 S. 267.

¹⁸⁾ Jahresb. 1887 S. 289.

sich beim Umrühren zu einer farblosen Flüssigkeit auflöst. Nach Zusatz von Lackmus wird der Überschuss von Ammoniak mit Säure zurücktitriert. Den Titer der Ammoniakflüssigkeit stellt Thilo mit Natriumphosphat; es ist aber jedenfalls besser, hierzu ein Schlackenmehl, dessen Phosphorsäuregehalt gewichtsanalytisch genau bestimmt wurde, zu verwenden.

Die Methode ist für alle Fälle, bei denen es sich nicht um sehr grosse Genauigkeit handelt, allen anderen wegen ihrer schnellen und bequemen Ausführbarkeit vorzuziehen. Thilo hat die verschiedenen Einwände, die gegen seine Methode erhoben worden sind, widerlegt¹⁹⁾ und ich kann nur bestätigen, was er dort anführt. Der Salzsäuregehalt der Schlackenlösung ist vollständig ohne Bedeutung; der Molybdänniederschlag hält sich sehr constant, wenn man nur dieselben Bedingungen innehält, was keine Schwierigkeiten hat. Die Ausführung des Titirens bietet anfangs die meisten Schwierigkeiten, da der Umschlag des Indicators nur ganz allmählich erfolgt; als solcher ist nur Lackmus und Azolithmin zu verwenden; Versuche mit anderen Indicators blieben erfolglos. Dem Azolithmin ist unbedingt Vorzug zu geben, da dasselbe die Herstellung einer Flüssigkeit von gleichbleibender Farbentiefe ermöglicht; zu den Versuchen habe ich 1 proc. Lösung benutzt. Die Farbenveränderungen beim Titiren verlaufen in folgender Weise: Fügt man Säure zu der mit Ammoniak übersättigten, mit Azolithmin gefärbten Flüssigkeit, so wird bei einem bestimmten Punkte die erste Schattirung roth sichtbar; nach weiterem Zusatz färbt sich die Flüssigkeit immer mehr roth, bis sie einen bestimmten rothvioletten Farbton annimmt, welcher den Punkt bezeichnet, wo auf MoO_3 ein Am_2 kommt; die Farbe lässt sich nicht genau beschreiben, bei einiger Übung ist sie aber sehr leicht zu treffen. Bei weiteren Zusätzen von Säure wird die Flüssigkeit schliesslich ohne merkliche Übergänge ganz roth. Bei der Titrirung, die am zweckmässigsten in Porzellanschalen vorgenommen wird, hat man darauf zu achten, dass die Farbentiefe möglichst gleichmässig ist; zu diesem Zwecke benutzt man immer dieselben Flüssigkeitsmengen und setzt dieselbe Menge Indicatorlösung zu. Bei meinen Versuchen brachte ich nach dem Zusatz von Ammoniak die Flüssigkeit durch Beigiessen von Wasser auf ungefähr 100 cc und fügte dazu 1 cc der 1 proc. Azolithminlösung. Zum Titiren benutzt man eine Flüssigkeit, welche

ungefähr 7 g Ammoniak im Liter hält. Von der Schlackenlösung nimmt man nur eine 0,25 g entsprechende Menge, da grössere Mengen des Molybdänniederschlages leicht Säure zurückhalten.

F. Titiren der Molybdänsäure mittels Bleiacetat von Schindler²⁰⁾. Die oxydirte Phosphatlösung, 0,5 g Schlacke entsprechend, wird mit soviel 75 proc. Ammoniumnitratlösung versetzt, dass die Endlösung 25 Proc. Ammoniumnitrat hält. Dann werden 100 cc einer gewöhnlichen Molybdänlösung, welche ausserdem 15 g Citronensäure im Liter hält, zugefügt; die Flüssigkeit wird nunmehr im Wasserbad auf 55° gebracht und dann ohne weitere Erwärmung 10 Minuten lang zum Klären hingestellt. Der Niederschlag wird wie gewöhnlich ausgewaschen, mit Ammoniak aufgelöst, in einen Viertelliterkolben gebracht, mit 20 cc Magnesiamischung versetzt, bis zur Marke aufgefüllt und kräftig umgeschüttelt. Die Flüssigkeit wird nun durch ein trockenes Filter gegossen und vom Filtrat 50 cc, 0,1 g Schlacke entsprechend, zum Titiren benutzt; zu diesem Zwecke werden letztere mit Essigsäure schwach angesäuert und mit kochendem Wasser auf ungefähr 300 cc gebracht. Zu der heissen Flüssigkeit lässt man nun soviel Bleilösung zufließen, dass etwa 0,5 bis 1 cc davon im Überschuss ist; dieser wird mit Molybdänlösung zurücktitriert. Die Titerflüssigkeiten bestehen aus einer Lösung von Bleiacetat (50 g mit 5 cc Eisessig im Liter) und einer Lösung von Ammoniummolybdat, etwa 25 g im Liter; als Indicator dient eine verdünnte farblose Gerbsäurelösung, welche tropfenweise auf einen Porzellanteller vertheilt wird (Tüpfelprobe). Die Molybdänsäure gibt mit der Gerbsäure eine orangefarbene Flüssigkeit von starker Färbekraft; das Bleiacetat wird gestellt durch ganz reines Ammoniummolybdat. Die Reaction verläuft sehr glatt und man erhält leicht auf 0,05 cc übereinstimmende Resultate.

Die Methode gibt sehr gute Ergebnisse, ist etwas genauer als die Methode E, jedoch umständlicher als diese und überdies Tüpfelmethode, was nicht nach Jedermanns Geschmack sein wird.

Es sei hier noch auf einige andere Methoden kurz hingewiesen, die ebenfalls auf dem Bestimmen der Molybdänsäure beruhen: 1. Die Reduction der Molybdänsäure mit Zink²¹⁾ und Titiren des Reductionsproductes mit Kaliumpermanganat; 2. Reduction der Molybdänsäure mit Zinnchlorür, Wegnahme

¹⁹⁾ Chemzg. 1887 S. 571; Jahresb. 1887 S. 289.

²⁰⁾ Z. anal. 1888 S. 57.

²¹⁾ Rep. anal. 1886; Jahresb. 1886 S. 26.

des Überschusses mit Quecksilberchlorid und Titriren mit Permanganat²²⁾, beide von mir; 3. Reduction der Molybdänsäure mit Zinnchlorür, Wegnahme des Überschusses mit Quecksilberchlorid, Wiederoxydiren mit einem Überschuss von Kaliumbichromat, Zusatz von Eisenchlorür und Schlusstitriren mit Bichromat von E. Campbell²³⁾. Diese drei Methoden sind mehr oder weniger umständlich, und obwohl auch sie gute Resultate liefern, so ist doch den vorhergehenden der Vorzug zu geben.

G. Bestimmung des Ammoniak des Molybdänniederschlags von Isbert und Stutzer²⁴⁾. Die Fällung geschieht bei 70°; die Flüssigkeit wird 15 bis 20 Minuten bei dieser Temperatur gehalten, nach dem Erkalten filtrirt und mit Wasser ausgewaschen. Filter sammt Niederschlag wird in einem Erlenmeyer'schen Kolben mit Natronlauge gekocht, das Ammoniak in titrirter Schwefelsäure aufgefangen und mit Barytwasser zurücktitirt. Das Verhältniss N zu P₂O₅ ist 1 : 1,6535.

Diese Methode scheint nicht besonders empfehlenswerth, da sie sich auf die Constantz des Ammoniakgehaltes des gelben Niederschlags aufbaut. Diese zugegeben, ist es doch kaum zu vermeiden, dass beim Auswaschen von grösseren Mengen des Niederschlags etwas Ammoniaksalz haften bleibt, und da je 1 g Stickstoff mehr als 1,5 Th. P₂O₅ entspricht, so sind bei dieser Methode grössere Fehler kaum zu vermeiden. Versuche mit der Phosphorsäurelösung ergaben einen Verbrauch von 43,0 bis 44,3 cc Schwefelsäure, was in diesem Falle einem Gehalte von 15,86 bis 16,34 Proc. Phosphorsäure entspricht, somit ein Fehler, der erheblich über das Mass des Zulässigen hinausgeht.

K. Urantitrimethode nach C. Mallot²⁵⁾. Diese Abänderung der Urantitration beruht auf der Eigenschaft des Uranoxyds, mit dem Farbstoff der Cochenille in neutraler oder schwachsaurer Lösung einen grünen Lack zu bilden. Ist Phosphorsäure vorhanden, so wird diese zuerst vom Uran niedergeschlagen, und erst nachdem sämtliche Phosphorsäure gefallen ist, verwandelt sich die rosa Farbe der Cochenille in die blaugrüne des Lackes. Die Ausführung der Titration geht in folgender Weise vor sich: Die Magnesianiederschläge werden mit Salpetersäure von 1,2 sp. G. gelöst und das Filter mit schwacher Säure ausgewaschen;

zum Filtrat fügt man 0,5 cc Cochenillemischung, erhalten durch Behandlung von 1 g Cochenille mit 100 cc siedendem Wasser, und versetzt die Lösung bis zur Violettfärbung mit Ammoniak. Der Überschuss wird dann durch vorsichtiges Zufügen von Essigsäure weggenommen, sodass die Flüssigkeit nur ganz schwach sauer erscheint; hierauf werden 100 cc Wasser zugefügt und die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt. Zu der heissen Flüssigkeit lässt man Uranacetat einfließen, bis die Rosafarbe der Lösung einen grauen Ton annimmt, erhitzt nochmals zum Sieden und titirt fertig. Der Farbenübergang ist bei etwas Übung sehr leicht und scharf zu erkennen; es kommt aber besonders auf den richtigen Zusatz von Cochenillemischung an, da sowohl zuviel als zuwenig die Empfindlichkeit der Farbenreaction beeinträchtigt. Die Resultate stimmten für gewöhnlich scharf überein; die grösste Differenz betrug 0,1 cc. Zur Titerstellung wurde eine Phosphorsäurelösung gebraucht, welche in 1 cc 0,0325 g Magnesiumpyrophosphat entsprach.

I. Titriren der Phosphorsäure mit Uran nach C. Mohr²⁶⁾. Die schwefelsaure Auflösung von 0,2 g Schlacke wird mit 20 bis 25 cc einer 1 proc. Ferricyankaliumlösung versetzt, so dass alles Eisen sich ausscheidet, dann 1 g Natriumacetat zugefügt und mit Uran titirt. Die Ungenauigkeit der Uranmethode wird hier durch die Schwierigkeit erhöht, die braune Farbe des Urans neben der blauen des Eisens zu erkennen. Die von Mohr angeführten Zahlen sprechen auch nicht zu Gunsten der Methode.

L. Directe Fällung der Phosphorsäure durch Magnesiämischung unter Zusatz von Citronensäure. Die Verwendung der Citronensäure bei der Fällung der Phosphorsäure ist häufig angeregt worden. J. Laubheimer²⁷⁾ hat zuerst dieses Verfahren für Thomasschlacke in Anwendung gebracht. Die kiesel-säurefreie Schlackenlösung, 0,1 bis 0,2 g Phosphorsäure haltend, wird mit 20 cc Citronensäurelösung (500 g Citronensäure in 1 l) und 50 cc Ammoniak von 0,92 versetzt; da hierbei eine Erwärmung eintritt, muss die Flüssigkeit abgekühlt werden. Nach der Abkühlung werden 20 cc Magnesiämischung zugefügt und so lange mit einem Glasstab umgerührt, bis die Flüssigkeit durch den ausgeschiedenen Niederschlag undurchsichtig geworden ist. Müller²⁸⁾ gab auf der Naturforscherversammlung zu Wiesbaden dieselbe Methode mit einigen Abänderungen an. Die

²²⁾ Stahleisen 1887; Jahresb. 1887 S. 259.

²³⁾ J. Anal. 1887 S. 270; Z. 2 S. 304.

²⁴⁾ Z. anal. 1887 S. 583.

²⁵⁾ Jahresb. 1887 S. 288.

²⁶⁾ Jahresb. 1887 S. 290.

²⁷⁾ Chemzg. 1885 S. 1870.

²⁸⁾ Chemzg. 1887 S. 1191.

Schlacke wird im Dampfbad 2 Stunden lang mit Salzsäure behandelt, wobei sich die Kieselsäure ausscheidet. Von der Lösung wird eine 1 g entsprechende Menge mit 20 cc der Citronensäurelösung versetzt; nunmehr wird mit Ammoniak neutralisirt, so dass nur ein geringer Überschuss bleibt. Nach dem Erkalten werden 25 cc Magnesiainischung zugefügt und umgerührt, dann wird mehr Ammoniak zugesetzt und nochmals umgerührt. Diese Art des Zusetzens von Ammoniak soll die Bildung von Kalkphosphat verhindern; erst kürzlich ist von J. H. Vogel²⁹⁾ auf Grund von Mittheilungen des Dr. Müller und infolge eigener Versuche die angegebene Methode etwas abgeändert worden. Die Schlacke wird durch halbstündiges Erhitzen mit Salzsäure von 1,10 spec. Gew. gelöst und der grösste Theil der Kieselsäure ausgeschieden, eine 0,5 g entsprechende Flüssigkeitsmenge wird mit 10 cc Citronensäurelösung versetzt und mit 10 proc. Ammoniak annähernd neutralisirt, dann 20 cc Magnesiainischung zugefügt, 2 Minuten lang umgerührt, 12 cc Ammoniak von 0,92 spec. Gew. zugesetzt und nochmals 1 Minute gerührt.

Es gelang mir nicht, trotzdem ich genau nach Vogel's Angaben arbeitete, mit dieser Methode ordentliche Resultate zu erlangen; dieselben fielen immer um 0,2 bis 0,8 Proc. zu hoch aus. Die Untersuchung der Pyrophosphate ergab, dass diese hauptsächlich durch Kieselsäure, Kalk und Eisen verunreinigt waren; so fand ich in 10 vereinigten Pyrophosphaten 0,0180 g Kieselsäure, 0,0340 g Kalk und 0,070 g Eisenoxyd. Ein weiterer Übelstand bestand in der äusserst schweren Filtrirbarkeit der Flüssigkeit, so dass 3 und häufig selbst 4 Stunden nöthig waren, um den Niederschlag abzufiltriren und auszuwaschen; hierdurch wurde natürlich ein Gewinn der Methode, die Zeitersparniss, ganz illusorisch. Da sie jedoch auf guten Grundsätzen sich aufbaut, so unterzog ich dieselbe einer Bearbeitung.

Als Haupthinderniss einer erfolgreichen Handhabung der Methode erschien mir die unvollständige Ausscheidung der Kieselsäure; denn das Erhitzen der Schlacke allein mit Salzsäure hat nicht die vollständige Ausscheidung der Kieselsäure zur Folge. Wollte man aber die Lösung zur Trockene eindampfen und so die Kieselsäure abscheiden, so verlöre man hierdurch mehr Zeit, als man durch die directe Fällung gewinnen würde. Hier war deshalb die Aufschliessungsmethode mit concentrirter Schwefelsäure angebracht, (Methode X) wie sie Loges angibt. Hierbei

ist zu beachten, dass das Schlackenmehl so fein gepulvert sein muss, dass dasselbe das 0,20 mm-Sieb ganz passirt; denn benutzt man das Handelsmehl, so werden die gröbsten Theile durch Calciumsulphat umkleidet und entgehen dem Angriff der Säure.

Um das Feinreiben des Mehles zu umgehen, kann man mit Erfolg folgendermassen verfahren: 10 g Mehl werden in einer Schale mit etwas Wasser angerührt, dann bedeckt, mit 50 cc concentrirter Salzsäure einige Minuten unter einem gut ziehenden Abzuge gekocht, dann die Flamme entfernt und 50 cc concentrirter Schwefelsäure vorsichtig zugefügt. Die Flüssigkeit wird nun so lange erhitzt, bis weisse Dämpfe sich zu bilden anfangen. Die ganze Behandlung dauert kaum 30 Minuten; bei gut zugedeckter Schale hat man durch Verspritzen keine Verluste zu befürchten. Nachdem die Schale etwa 15 Minuten sich abgekühlt hat, werden 100 cc Wasser zugefügt und so lange unter stetem Umrühren gekocht, bis die Flüssigkeit rein grün erscheint, d. h. bis die Eisensalze sich in Lösung befinden; denn hat man zu stark erhitzt, so scheidet sich ein rothes phosphorsäurehaltiges Eisensalz aus, das durch blosses Verdünnen mit Wasser sich nicht wieder löst; man erleidet dann Verlust an Phosphorsäure. Die aufgekochte Flüssigkeit wird nun in einen Halbliterkolben gespült, abgekühlt und aufgefüllt. Bei der Auffüllung hat man aber Rücksicht auf das ausgeschiedene Calciumsulfat und auf die Kieselsäure zu nehmen; bei Anwendung von 10 g Schlacke haben diese ein Volumen von etwa 4 cc; man hat deshalb noch 4 cc über die Marke zuzufügen. Von der filtrirten Flüssigkeit werden nun 32 cc mit 10 cc Citronensäurelösung und 25 cc Ammoniak von 0,92 spec. Gew. versetzt; nach der Abkühlung werden 25 cc Magnesiainischung zugefügt und umgerührt. Sollte beim Umrühren nicht sofort eine Trübung entstehen, so ist die Flüssigkeit noch zu sauer; in diesem Falle wird vorsichtig etwas Ammoniak zugefügt. Übrigens ist es leicht, den richtigen Punkt zu treffen; die Flüssigkeit nimmt, ursprünglich grün, nahe der Neutralisation eine braune Färbung an, welche bei einem geringen Überschuss von Ammoniak wieder in Grün übergeht. Ist der Punkt richtig getroffen, so entsteht ein Niederschlag sofort beim Umrühren. Nach einem weiteren Zusatz von 20 cc Ammoniak wird nochmals etwa 1 Minute lang umgerührt; der Niederschlag setzt sich sehr schnell ab; sobald sich eine klare Schicht gebildet hat, — ein Zeichen, dass die Bildung des Phosphats vollendet ist, was gewöhnlich nach 10 Minuten der Fall ist, — kann abfiltrirt werden.

²⁹⁾ Chem. Ind. 1888 S. 85.

Es tritt niemals eine Nachfällung in dem Filtrat ein.

Diese Methode ermöglicht die Ausführung einer Doppelanalyse in $2\frac{1}{2}$ Stunden: Wägen und Lösen 30 Minuten, Abkühlen und Aufkochen 15 Minuten, Auffüllen, Abkühlen, Filtriren und Auspipettiren 20 Minuten, Fällern und Absetzen 15 Minuten, Abfiltriren 20 Minuten, Trocknen 15 Minuten, Glühen 20 Minuten, Abkühlen und Wägen 20 Minuten = $2\frac{1}{2}$ Stunden.

Hiermit wären die Verfahren zur Bestimmung der Phosphorsäure im Schlackenmehl angeführt; aber ehe ich auf die mit denselben erhaltenen Resultate eingehe, will ich vorerst einige diesbezügliche Neuerungen, die vielleicht mehr theoretisches als praktisches Interesse beanspruchen dürfen, angeben.

M. Nach den Angaben von Werenskjoeld, die mit früheren Erfahrungen übereinstimmen, ist die Gegenwart von Citronensäure ohne Einfluss auf die Fällbarkeit der Phosphorsäure mittels Molybdänsäure. Auf Grund dieses habe ich versucht, die Citronensäure zur Hervorbringung von Molybdänniederschlägen von constanter Zusammensetzung zu benutzen. Setzt man Citronensäure, etwa 20 Proc., zu einer Molybdänlösung, so kann man dieselbe zum Kochen erhitzen und auf weniger als $\frac{1}{4}$ ihres Volumens eindampfen, ehe sich dabei Molybdänsäure ausscheidet. Es war deshalb vorauszusehen, dass eine mit genügender Menge Citronensäure versetzte Molybdänlösung Phosphorniederschläge von sehr constanter Zusammensetzung erzeugen würde, da die Gefahr des Ausscheidens von überschüssiger Molybdänsäure beseitigt war. Versetzt man eine Lösung von Natriumphosphat mit einer Auflösung von gleichen Theilen Ammoniummolybdat und Citronensäure, so färbt sich die Flüssigkeit tief gelb; es bildet sich hierdurch aber kein Niederschlag, selbst nicht beim Erhitzen; die Citronensäure hält das phosphormolybdänsaure Ammonium gelöst. Werden nun aber zu der heissen Flüssigkeit genügende Mengen Salpetersäure gefügt, so fällt die gesammte Phosphorsäuremenge heraus. Auch in einer mit Salpetersäure versetzten Phosphorsäurelösung gibt die Citronenmolybdänsäurelösung keinen oder nur geringen Niederschlag; erst in der Siedehitze erfolgt die vollständige Ausscheidung. Die zu den Versuchen benutzte Molybdänsäurelösung wurde folgendermassen zubereitet: 300 g Ammoniummolybdat wurden zu 1 l gelöst und mit 0,5 l 50 proc. Citronensäurelösung versetzt. Die Flüssigkeit wurde dann nahe zum Sieden erhitzt, 0,5 l Salpetersäure von 1,4 sp. G. zugefügt und das Ganze aufgeköcht. Hier-

bei scheidet sich etwa vorhandene Phosphorsäure vollständig aus, und die Flüssigkeit erscheint in Folge theilweiser Reduction grünlich gefärbt; mit 1 bis 2 cc Wasserstoff-superoxyd wird die Farbe wieder in Hochgelb übergeführt. Diese Flüssigkeit scheidet auch bei andauerndem Kochen nicht das Geringste aus. Zu den Versuchen wurde eine Lösung von Natriumphosphat mit Zusatz von Eisenchlorid, Calciumchlorid und Salzsäure im ungefähren Verhältnisse wie in der Auflösung des Schlackenmehls verwendet. 10 cc dieser Lösung, welche 0,1595 g Pyrophosphat = 0,1020 g Phosphorsäure entsprach, wurde mit 50 cc Ammoniumnitratlösung und 75 cc obiger Molybdänlösung versetzt:

1. Kalt gefällt: In den ersten 10 Minuten trat nur Gelbfärbung ein, worauf sich ein geringer Niederschlag bildete, der sich auch nach 3 Stunden nicht merklich vermehrte.
2. Bei 40° gefällt: Die Ausscheidung erfolgte nach einigen Secunden, und nach $\frac{1}{4}$ Stunde war die Flüssigkeit geklärt; das Filtrat blieb klar, gab aber beim Erhitzen einen starken Niederschlag.
3. Bei 70° gefällt: Die Fällung erfolgte augenblicklich, die Klärung nach 10 Minuten, das Filtrat hatte aber beim Kochen eine schwache Trübung.
4. Siedend gefällt: Sowohl die Phosphorsäure als die Molybdänlösung wurden zum Sieden erhitzt, das Filtrat blieb beim Kochen klar.
5. Siedend gefällt und $\frac{1}{4}$ Stunde bei 100° stehen gelassen.
6. Probe 1 wurde später auf die Dampfplatte gestellt, wobei sich der Rest der Phosphorsäure ausschied; das Filtrat hatte nur eine sehr schwache Trübung.

Die Niederschläge wurden ausgewaschen, zuletzt mit Alkohol, getrocknet und dann vom Filter möglichst getrennt in den Platintiegel gebracht, wo dieselben mit einem dicken Platindraht zerdrückt wurden. Das Filter wurde obenauf gelegt und in dem schief gelegten Tiegel verbrannt. Das Ganze wird nunmehr mit kleiner Flamme schwacher Glühhitze ausgesetzt und zwar so, dass der Niederschlag, der mit dem Platindraht ein Paar Mal umgerührt wird, eben glühend erscheint. Es ist hierbei nicht zu befürchten, dass eine Verflüchtigung der Molybdänsäure stattfindet; denn die Molybdänsäure, welche sich durch Berührung mit den glühenden Tiegelwänden verflüchtigt, verdichtet sich wieder in der überliegenden kälteren Masse. Beim Erhitzen wird der hellgelbe Niederschlag dunkelorange, dann nimmt er die dunkelblaue Farbe des phosphormolybdänsauren Molybdänoxyds von Meineke an, um bei fortgesetztem Glühen immer heller zu werden. Nach 10 bis 15 Minuten bleibt ein weisslicher, mit blauen Stellen durchsetzter Rückstand. Die auf diese Weise geglühten Niederschläge der Versuche 2 bis 6 ergaben folgende Gewichte:

2:2,389 und 2,127 g
3:2,530 - 2,522 -
4:2,559 - 2,558 -
5:2,592 - 2,592 -
6:2,570 - 2,580 -

Es geht hieraus hervor, dass zur vollständigen Fällung die Flüssigkeiten in siedendem Zustande zusammengebracht und 5 bis 10 Minuten bei 100° stehen müssen. Trotz der verschiedenen Bedingungen, unter denen die Niederschläge von 2 bis 6 entstanden sind, zeigten die Glührückstände dieselbe Zusammensetzung. Die Analyse ergab 97,62 Proc. Molybdänsäure und 3,10 Proc. Phosphorsäure, Summe 100,72 Proc. Der Überschuss ist dadurch entstanden, dass die ganze Molybdänmenge als Molybdänsäure verrechnet ist, obwohl ein Theil noch als Molybdänoxyd im Rückstand vorhanden ist. Da die 10 cc der Phosphorsäurelösung 0,1020 g Phosphorsäure halten und nach No. 5 die Menge des Glührückstandes 2,592 g beträgt, so ist, um die Phosphorsäuremenge zu erhalten, derselbe mit 0,03933 zu multipliciren. Es fällt hierbei sofort auf, dass die gefundene Menge Phosphorsäure (3,10 Proc.) bedeutend unter den zur Berechnung verwendeten 3,923 Proc. bleibt. In der That gaben zwei der Glührückstände nach dem Auflösen in Ammoniak 0,1334 und 0,1325 statt 0,1595 g Pyrophosphat. Die Ursachen dieser auffallenden Erscheinung und der Verbleib der Phosphorsäure sind gegenwärtig Gegenstand meiner Untersuchungen. Um das Verhältniss der Phosphor- zur Molybdänsäure in dem gelben Niederschlag zu ermitteln, wurden 10 cc der Phosphorsäurelösung nach Meineke (1) und nach der Citronenmolybdätmethode (2) gefällt und die Molybdänsäure nach Schindler titirt. 1 verbrauchte 22,75 cc, 2 dagegen 23,80 cc; dies entspricht einem Verhältniss $P_2O_5 : MoO_3 = 1 : 24$, bei 2 dagegen wie 1 : 25.

N. Die bei der Methode B erhaltenen Niederschläge von phosphormolybdänsaurem Ammoniak, die als solche gewogen waren, wurden ebenfalls im Platintiegel in oben angegebener Weise geglüht. Die Resultate fielen sehr befriedigend aus und waren genauer, als die aus dem Gewicht des gelben Niederschlages hergeleiteten. 10 cc der Phosphorsäurelösung wurden auf diese Weise behandelt; das Gewicht des Glührückstandes betrug 2,682, 2,677, 2,678, Mittel 2,679 g; der Gehalt an Phosphorsäure betrug somit 3,65 Proc.

Die Ergebnisse sämmtlicher Methoden sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt:

No.	Gewichtsanalytische Methoden						Titrimethoden			
	A	B	C	L	M	N	E	FI	FIK	K
	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.
1	16,43		16,45					16,40		
2	16,45							15,98		
3	15,99							16,53		16,50
4	16,52			16,60				16,73		
5	16,76							16,73		
6	15,57		15,48					15,47		
7	16,03		15,96					15,91		
8	16,82		16,79					16,09		
9	15,94		15,99					16,01		
10	13,95						13,88	13,95		
11	13,48	13,64		13,48	13,53	13,62	13,50	13,43		13,40
12	16,75	16,70		16,74	16,58	16,72	16,88	16,76		16,73
13	18,50	18,38		18,50	18,40	18,43	18,50	18,45		
14	16,29						16,09	16,15		
15	16,22			16,15	16,25		16,18	16,18		
16	16,05			16,03			16,08	16,04	16,00	
17	16,04						15,96	16,07	15,79	
18	16,03						15,93	15,99	16,08	
19	15,95	16,00			15,80	16,00	16,16	15,72	15,75	
20	14,47	14,50		14,50	14,68	14,46	14,50	14,49	14,45	
21	14,60			14,82			14,73	14,80	14,67	
22	15,25			15,29	15,31		15,20	15,16	15,20	
23	15,70			15,74	15,79		15,72	15,72	15,65	15,65
24	15,75						15,68	15,85	15,93	15,70

Methode F I ist nach der Fällungsart Schindler, II nach Meineke ausgeführt. Die Methoden D, G und J sind in der Tabelle nicht vertreten, da dieselben sich in der Voruntersuchung als ungenau erwiesen.

Auf Grund vorhergehender Untersuchungen möchte ich besonders für Massenanalysen das Müller'sche Verfahren mit der von mir angegebenen Veränderung empfehlen, da sie in höherem Maasse als jede andere Genauigkeit und Schnelligkeit in sich vereinigen. Handelt es sich nur um Einzelanalysen, deren Fertigstellung nicht besonders eilt, so ist Kennepohl's Methode wegen ihrer grossen Bequemlichkeit empfehlenswerth; in besonders eiligen Fällen leistet die Thilo'sche Titrimethode gute Dienste.

Aachen, im März 1888.

Über den Nachweis von Eisen in Öl.

Von
Dr. B. Emde.

Bekanntlich spielt das Eisen in der Türkischrothfärberei eine grosse Rolle insofern, als man seine Mitwirkung bei der Darstellung reiner und schöner Farben auf das Ängstlichste vermeiden muss. In der That gehören nur ganz geringe Mengen Eisen dazu, um die Schönheit des Thonerde-Alizarins zu beeinträchtigen, und es ist darum für den practischen Färber von grosser Wichtigkeit, durch einfache Reactionen das Eisen in den zu verwendenden Stoffen zu erkennen.

Das in der Türkischrothfärberei angewandte Tournante-Öl enthält 15 bis 20 Proc. freie Fettsäuren und in Folge dessen mehr oder weniger Eisen, wenn es in eisernen