

Steinfüllung aufgespeicherte Wärme Generatorgas und Luft vorgewärmt werden (Fig. 5), entweicht bei der neuen Einrichtung etwa die Hälfte der Verbrennungsgase durch den Wärmespeicher für Luft, die andere Hälfte wird in den Generator geblasen (Fig. 6).

Eine derartige Anlage ist in den Pather Iron and Steel Comp. Werken in Wishaw seit kurzer Zeit im Betriebe. Die aus dem mit Füllvorrichtung F' (vgl. Fig. 7 bis 11) versehenen Generatoren B entwickelten Gase entweichen bei C , gehen durch die offene Klappe D' in den Raum G_1 , treffen bei hg' mit der im Wärmespeicher A' erwärmten, durch Kanal K' und Öffnung H' zutretenden Luft zusammen, die Flamme durchzieht den Schmelzofen E , die Verbrennungsgase entweichen bei hg theils bei H durch Kanal K und Wärmespeicher A , theils werden sie vom Raume G aus durch das Strahlgebläse I bei L unter den Rost N des Generators geblasen, dessen Aschenfallthür Q geschlossen ist. Nach einiger Zeit wird bei J und D umgesteuert und die Gase nehmen den umgekehrten Weg.

Die Verbrennungsgase sollen bestehen aus:

Kohlensäure	17 Proc.
Sauerstoff	2 "
Stickstoff	81 "

Das Generatorgas — bei Verwendung von Wishaw-Nusskohle:

Kohlensäure	4,6
Kohlenoxyd	23,0
Wasserstoff (ges.)	17,4
Kohlenstoffdampf	1,5
Sauerstoff	0
Stickstoff	53,5

Übersichtlicher ist folgende Analyse des Gases aus einem Generator der United Horse-Shoe-Comp. in London:

Kohlensäure	4,5
Kohlenoxyd	22,5
Methan	2,6
Wasserstoff	16,3
Sauerstoff	0
Stickstoff	54,1

Im Sept. 1889 im Stahlwerke ausgeführte Versuche sollen viel geringeren Abbrand und auch Kohlenersparnis ergeben haben. —

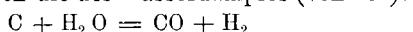
Diese Angaben sind wohl mit einiger Vorsicht aufzunehmen, da zunächst nicht so recht ersichtlich ist, wodurch der geringere Abbrand erzielt werden soll. Hier ist aber besonders die Frage zu erörtern, ob es überhaupt vortheilhaft ist, die von den abziehenden Gasen mitgeführte Wärme — statt wie bisher zum Vorwärmen von Gas und Luft zu verwenden — in chemische Arbeit umzusetzen, sie zur Reduction von Kohlensäure und Wasserdampf auszunutzen.

Die Vergasung von Kohlenstoff durch Kohlensäure erfordert bekanntlich²⁾ Wärme:



$$- 97000 + 58000 = - 39000 \text{ W. E.}$$

Desgleichen die des Wasserdampfes (von 20°):



$$- 57600 + 29000 = - 28600 \text{ W. E.}$$

Diese Wärme, sowie die zum Trocknen und Entgasen der Kohlen erforderliche liefert im gewöhnlichen Generator der auf dem Rost brennende Koks, hier muss sie als freie Wärme zugeführt werden.

Zunächst sei angenommen, reiner Kohlenstoff und trockne Luft stehe zur Verfügung. Es würde dann genau die Hälfte der Verbrennungsgase (mit rund 20 Proc. CO_2) wieder in den Generator treten. Da 1 Vol. Kohlensäure 2 Vol. Kohlenoxyd liefert, so würde das Generatorgas (auf 80 Stickstoff) 40 Vol. Kohlenoxyd (also 40 : 120 = 33,3 Proc.) enthalten.

Für die Reduction von 1 cbm Kohlensäure sind aber 39000 : 22,3 = 1750 W. E. erforderlich (vgl. Jahressb. 1887 S. 158), für 0,2 cbm also 350 W. E. Bei 0,3 sp. W. der Gase müssten diese also mindestens 1170° heißer in den Generator eintreten, als sie denselben verlassen, was doch nicht angeht.

Ohne Miteinführung von freiem Sauerstoff ist diese Art Gasbildung also nicht ausführbar.

[Fortsetzung folgt.]

Die „Citratmethode“ der Phosphorsäurebestimmung.

Von

O. Reitmair.

[Schluss v. S. 709 (1889).]

Belege.

A. Lösung. Ein directer Beweis für die Bildung bestimmter Doppelsalze bei der Lösung von Phosphaten in Ammoniumcitrat kann wohl nicht erbracht werden. Als indirecten Beweis könnte man Folgendes gelten lassen:

Wird bei zwei Versuchen dieselbe Menge CaO einmal an Phosphorsäure gebunden als $Ca_3(PO_4)_2$, das andere Mal an Citronensäure gebunden als $Ca_3(C_6H_5O_7)_2$ in einer schwach ammoniakalischen Lösung von neutralem Ammoniumcitrat gelöst, wobei die Lösung des Calciumcitrats nachträglich mit einer entsprechenden oder überschüssigen Menge Ammoniumphosphat vermischt wird, und enthält in beiden Fällen der mit Magnesiamischung daraus erhaltene Niederschlag nach dem Glühen nur die Pyrophosphate von Magnesia und Kalk und daneben weder freies CaO

²⁾ d. Z. 1887, 2, S. 150; Jahressb. 1887 S. 162.

noch Orthophosphat, so haben in beiden Fällen Umsetzungen und Bildung von Doppelsalzen stattgefunden, welche den Kalk als CaHPO_4 oder CaNH_4PO_4 enthalten; und mit der Feststellung der Thatssache einer theilweisen Loslösung des Kalks aus der Bindung $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ und $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$, lässt sich consequent auch eine vollständige Umwandlung dieser Salze annehmen, da bei einer Verunreinigung des Niederschlages mit Kalk doch sonst ein Theil dieser Verunreinigung aus Calciumcitrat oder Calciumorthophosphat bestehen müsste.

Diese Verunreinigung besteht nach der directen Prüfung des geeglühten Niederschlages (Tollens) mit Silberlösung allerdings — denn es ist immer die Spur einer Gelbfärbung (Orthophosphat) sowie die einer Braunfärbung (CaO aus Citrat oder Hydrat) zu bemerken, also beide Verbindungen immer gleichzeitig nachzuweisen, allein diese Reaktionen scheinen so empfindlich zu sein, dass selbst unwägbare Mengen angezeigt werden, und Spuren von Citraten müssen ja der Natur der Fällung nach (krystallinische Niederschläge) immer mit niedergerissen werden, ebenso wie bei jeder Art der Phosphorsäurefällung mit Magnesia immer Spuren von Magnesiahydrat im Niederschlage enthalten sind, welche nach dem Glühen eine Orthophosphatreaction in den meisten Fällen ermöglichen.

Ich versuchte also durch quantitative Analyse den Nachweis der Abwesenheit von CaO und $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ im geeglühten Niederschlage zu erbringen.

Die Lösung der Kalksalze in Ammoncitrat geschah in beiden Fällen durch anhaltendes Schütteln von überschüssigen Mengen fein gepulverten Phosphats oder Citraten mit Ammoncitrat und Filtriren der Mischung.

Von dem Filtrat wurden je 50 cc mit Magnesia direct gefällt und weitere 50 cc eingedampft und eingeäschert, zur Phosphorsäurebestimmung nach der Molybdänmethode. Die Differenzen der Citratfällungen gegen die Molybdänfällungen betrugen 0,7 mg bez. 0,8 mg.

Die Fällung der angewandten Menge Phosphorsäure war bei directem Zusatz von Magnesiamischung beide Male nicht vollständig; aus dem Filtrate wurden im ersten Falle noch 2,1 mg, im zweiten Falle 2,3 mg $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ erhalten (Eindampfen des Filtrates und Glühen des Rückstandes, Molybdänfällung). Die Hauptfällungen enthielten 5,6 mg bez. 6,1 mg CaO .

Berücksichtigt man das aus den Filtraten erhaltene $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, so sind die Resultate der Citratfällungen gegen diejenigen der Molybdänfällungen um $2,1 - 0,7 = 1,4$ mg und $2,3 - 0,8 = 1,5$ mg zu hoch. Diese

Plusfehler röhren von dem mitgefällten Kalk her. (Ich habe Grund, nach Art der Ausführung der Fällungen, wägbare Mengen von MgO darin nicht zu vermuten; siehe auch später.) Ist der verunreinigende Kalk als Pyrophosphat im Niederschlage enthalten, so bedingt er einen Plusfehler von $5,6 \times 0,285 = 1,6$ mg und $6,1 \times 0,285 = 1,7$ mg. Wäre der Kalk als Citrat ausgefällt und als CaO gewogen, so ergäbe er (auch für den Fall, dass er beim Glühen auf Pyrophosphat eingewirkt hätte und Orthophosphat gebildet wurde) einen Plusfehler von $5,6 \times 0,62 = 3,5$ mg und $6,1 \times 0,62 = 3,8$ mg. Ist der Kalk als CaCO_3 gewogen, so ergibt sich ein Plusfehler von $5,6 \times 1,4 = 7,8$ mg und $6,1 \times 1,4 = 8,5$ mg. Ist der Kalk als Orthophosphat mit ausgefällt, so wäre dadurch ein Plusfehler von $5,6 \times 0,57 = 3,2$ mg und $6,1 \times 0,57 = 3,5$ mg verursacht.

Daraus folgt, dass nach der Berechnung aus den Molekulargewichten, die im Niederschlage gefundenen Kalkmengen (die Oxalatfällung wurde dreimal wiederholt) die Resultate der Citratfällungen um 3,2 mg bis 8,5 mg hätten erhöhen müssen, wenn der Kalk nicht als Pyrophosphat vorhanden gewesen wäre, dass aber anderenfalls, wenn Kalk nur als Pyrophosphat im geeglühten Niederschlage vorhanden ist (wo also nur die Differenz zwischen den Molekulargewichten von $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_7$ und $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ in Betracht kommt), die berechneten Differenzen zwischen dem richtigen Resultate der Molybdänfällung und dem Resultate der Citratfällung 1,6 mg und 1,7 mg mit den wirklich gefundenen 1,4 mg und 1,5 mg übereinstimmen.

Dass die Neigung zur Bildung von CaNH_4PO_4 in Lösungen, welche Calciumcitrat neben Ammonphosphat enthalten, vorhanden ist, scheint auch aus Folgendem hervorzugehen. Ein, auf obige Weise durch directe Fällung (aus einer Lösung, welcher der Kalk nur als Calciumcitrat zugesetzt worden war) erhaltenen Niederschlag wog 0,2534 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, am Gebläse geeglüht 0,2534 g und nach wiederholtem Befeuchten mit Ammoncarbonat sehr schwach geeglüht 0,2534 g. Der Niederschlag, mit Silbernitrat befeuchtet, färbte sich in der Mitte erkennbar bräunlich-gelb (CaO -Reaction) mit einem blass-eigelben Hof oder Ring. Der Niederschlag enthielt 8,1 mg CaO . Nach der Silberreaction war CaO vorhanden, welches durch das Glühen mit $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ nicht in Orthophosphat übergeführt worden war — aber jedenfalls nur unwägbare Spuren von CaO , welche durch die Gewichtsdifferenz beim Glühen nicht nachgewiesen werden

konnten; ein Gehalt von 8,1 mg CaO hätte auf diese Weise eine Gewichtsvermehrung von 6,3 mg CO₂ bedingt. (Allerdings ist dieser letzte Versuch durchaus nicht einwurfsfrei, weil ja sehr wohl eine Orthophosphatbildung im Anfange des Glühens stattgefunden haben kann.)

B. Fällung in einer Lösung, welche blos Ammoniak neben Phosphorsäure und Citronensäure enthält. Um die Möglichkeit auszuschliessen, dass bei den Doppelsalzbildungen Ammoniak theilweise durch ein fixes Alkali ersetzt würde, wählte ich zu den Versuchen eine Lösung von phosphorsaurem Ammon. Bei sämtlichen Bestimmungen waren alle verwendeten Flüssigkeiten auf einen Gehalt von 2,5 Proc. freien Ammons gebracht worden, oder mit diesem Gehalte verwendet. Der durchlochte Tiegel wurde nie angewendet, um von der Angreifbarkeit des Asbestes durch ammoniakalische Flüssigkeiten, sowie der Fixirfähigkeit angegriffenen Asbestes für Magnesiahydrat unabhängig zu sein. Sämtliche Citratfällungen wurden nach öfterem Umrühren oder nach Röhren mit der Maschine mindestens 5 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die Gesammtflüssigkeitsmenge betrug bei jeder Fällung zwischen 150 cc und 200 cc. Magnesiamischung wurde bei den Fällungen ohne Ammoncitrat sehr langsam zugetropft.

a) Kleine Menge Phosphorsäure mit grossem Überschuss von Ammoncitrat. 50 cc einer Ammonphosphatlösung ergaben 0,2580 g Mg₂P₂O₇. Diese Lösung wurde auf das Zehnfache verdünnt. Zu jeder Bestimmung 2 g Mg Cl₂ als Magnesiamischung; zu jeder Citratfällung 5 g Citronensäure als Ammoncitrat.

	Berechnet.	Ohne Gehalt in Ammon- Mg ₂ P ₂ O ₇	Bei Gegen- wart von Ammon- ausgedr. gefällt	Fehler
1. 5 cc verd. Lös.	0,0026	0,0022	0,0000	- 2,2 mg
2. 10 cc	-	0,0052	0,0050	- 2,2
3. 20 cc	-	0,0103	0,0102	- 2,6
4. 50 cc	-	0,0258	0,0256	- 2,3

b) Wechselnde Mengen von Magnesiamischung. Je 50 cc einer Ammonphosphatlösung wurden mit wechselnden Mengen einer Magnesiamischung (5 Proc. Mg Cl₂ enthaltend) gefällt. Citratfällungen mit 10 g Citronensäure als Ammoncitrat.

	Ohne Ammoncitrat	Bei Gegen- wart von Ammoncitrat	Fehler
1. Mit 0,5 g Mg Cl ₂	0,1110	0,1030*	- 8,0 mg
2. - 1,0 g	-	0,1112	0,1051 - 6,1
3. - 2,5 g	-	0,1115	0,1074 - 4,1
4. - 5,0 g	-	0,1115	0,1094 - 2,1

Versuch 3 wiederholt, mit doppelter Fällung (Auflösen des Niederschlags in Salzsäure, Zusatz von Magnesiamischung, dann Ammoniak) ergab

5. mit 2,5 g Mg Cl₂ bei
der ersten Fällung. 0,1111 0,1073 - 3,8 mg.

*) Lösung blieb nach Zusatz von Magnesia längere Zeit klar, Ausfällung erfolgte sehr langsam, Niederschlag krystallisierte am Boden fest.

Das Filtrat dieser Lösung mit Überschuss von Magnesia versetzt, trübte sich rasch, während die Filtrate der übrigen noch stundenlang klar blieben und aus dem Filtrat von 4 gar keine Fällung erfolgte.

c. Wechselnde Mengen von Citronensäure. Je 50 cc einer Ammonphosphatlösung wurden mit wechselnden Mengen einer concentrirten Ammoncitratlösung versetzt (Gesammtmenge der Flüssigkeit immer 250 cc) und mit verhältnissmässig geringerer Menge Magnesiamischung (2,0 g Mg Cl₂) gefällt.

	Mg ₂ P ₂ O ₇	Fehler
1. Ohne Ammoncitrat	0,4895	-
2. Mit 25 g Citronensäure als Ammoncitrat	0,4645	- 25,0 mg
3. Mit 50 g Citronensäure als Ammoncitrat	0,4573	- 32,2

Bei der grossen Phosphorsäuremenge war der Magnesiaverbrauch sehr bedeutend.

Es wurden daher im Folgenden je 50 cc einer anderen Ammonphosphatlösung mit etwas grösserer Menge Magnesiamischung (2,5 g Mg Cl₂) gefällt.

	Mg ₂ P ₂ O ₇	Fehler
4. Ohne Ammoncitrat	0,2431	-
5. Mit 20 g Citronensäure als Ammoncitrat	0,2385	- 4,6 mg

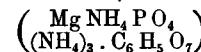
Bei Anwendung von sehr wenig Citronensäure und sehr viel Magnesiamischung (3 g Mg Cl₂) wurde gefunden:

	Mg ₂ P ₂ O ₇	Fehler
6. a) Ohne Ammoncitrat	0,1123	-
b) Dass., dopp. Fällung	0,1123	-
7. a) Mit 5 g Citronensäure als Ammoncitrat	0,1105	- 1,8 mg
b) Dasselbe m. dopp. Fällung	0,1107	- 1,6

Die Mitfällung von Magnesia scheint nach 7 a und b bei Verwendung von Chlor-magnesiummischung auch bei raschem Zugessen in die citrathaltige Lösung eine ebenso geringe zu sein, wie beim langsamen Zutropfen in diejenige, welche keine Citratlösung enthält.

C. Fällung bei Anwesenheit weiterer Basen. a) Es war in B(b) und B(c) gezeigt, dass citronensaures Ammon einen bestimmten Überschuss von Magnesia bei der Fällung verlangt, und dass, sobald zu viel Ammoncitrat (bei gleichbleibender Magnesiamenge) oder zu wenig Magnesiamischung (bei gleichbleibender Citratmenge) zugesetzt wird, die Ausfällung der Phosphorsäure durch Magnesia unvollständig ist; es wächst der Fehler mit dem Überschuss an citronensaurem Ammon.

Beruht dies darauf, dass das Doppelsalz



nur durch active Magnesia zerlegt werden kann, wie unter B in Gleichung 5 angenommen ist, und wird citronensaures Ammon von Magnesia und Kalk als Doppelsalz gebunden, so muss die unvollständige Fällung bei Ammoncitratüberschuss aufgehoben oder vermindert werden, wenn unter sonst glei-

chen Verhältnissen ausserdem Calciumcitrat zugesetzt wird, auch wenn dadurch die absolute Menge der vorhandenen Citronensäure erhöht wird. Denn es wird dann Calciumcitrat zu Doppelsalz gebunden, und die Menge des disponibeln Ammoncitrats dadurch verringert. So lange disponibles Ammoncitrat vorhanden ist, so lange kann es lösend auf $Mg\text{NH}_4\text{PO}_4$ einwirken; diese Möglichkeit erlischt, sobald sämmtliches Ammoncitrat als Doppelsalz gebunden ist. Oder: die Bindungsfähigkeit für Ammoncitrat besitzt sowohl die freie Basis der Magnesiamischung wie das Calciumcitrat und beide können einander vertreten.

Je 50 cc derselben Lösung von Ammonphosphat wie in B (c 1, 2, 3) wurden zu den Versuchen verwendet. Magnesiamischung = 2,0 g $Mg\text{Cl}_2$.

	$Mg_2\text{P}_2\text{O}_7$ gewogen	Fehler
1. Ohne Ammoncitrat . . .	0,4895	—
2. Mit 25 g Citronensäure als Ammoncitrat	0,4645	— 25,0 mg
3. Mit 50 g Citronensäure als Ammoncitrat	0,4573	— 32,2
4. Wie 3; mit 50 g Citronensäure als Ammoncitrat, jedoch darin 5 g Calciumcitrat aufgelöst (klare Lösung) .	0,4823	— 7,2

Das Filtrat von 4 enthielt Phosphorsäure, der Niederschlag Kalk; um nachzuweisen, dass das günstigere Resultat nicht durch Mitfallen von Kalkverbindungen verursacht wurde der Versuch unter anderen Verhältnissen wiederholt und eine Prüfung von Niederschlag und Filtrat vorgenommen.

Je 50 cc der Ammonphosphatlösung wie in B (c 4,5) und je 2,5 g $Mg\text{Cl}_2$ als Magnesiamischung.

	$Mg_2\text{P}_2\text{O}_7$ gewogen	Fehler
5. Ohne Ammoncitrat	0,2431	—
Dasselbe, doppelte Fällung .	0,2430	—
6. Mit 20 g Citronensäure als Ammoncitrat	0,2385	— 4,6 mg
7. Wie 6 mit 20 g Citronensäure als Ammoncitrat, jedoch darin 2,5 g Calciumcitrat aufgelöst	0,2421	— 0,9

Der Niederschlag ergab bei der Kalkbestimmung 7,7 mg CaO . Das Filtrat wurde eingedampft, der Rückstand eingeäschert und mittels Molybdänfällung die Phosphorsäure darin bestimmt; es ergab 2,9 mg $Mg_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Angenommen, es sei der Kalk des glühten Niederschlages von 0,2421 g $Mg_2\text{P}_2\text{O}_7$ als $Ca_2\text{P}_2\text{O}_7$ vorhanden. Das $Ca_2\text{P}_2\text{O}_7$, welches den 7,7 mg CaO entspricht, wiegt 17,2 mg, das Äquivalent $Mg_2\text{P}_2\text{O}_7$ wiegt 15 mg. Es kann also das mitgefallte Calciumpyrophosphat einen Verlust von 2,2 mg $Mg_2\text{P}_2\text{O}_7$ verdecken.

Das Filtrat der Citratfällung enthielt noch 2,9 mg $Mg_2\text{P}_2\text{O}_7$. Der Verlust von 2,2 mg $Mg_2\text{P}_2\text{O}_7$ ist durch die Mitfällung von $Ca_2\text{P}_2\text{O}_7$ verdeckt, es müssen also noch 0,7 mg fehlende $Mg_2\text{P}_2\text{O}_7$ im Resultat der Citratfällung zum Ausdruck kommen. Dies

ist sehr annähernd wirklich der Fall, denn der Fehler betrug — 0,9 mg.

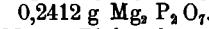
Wäre der Kalk als Citrat mitgefällt und als CaO oder $Ca_2\text{P}_2\text{O}_7$ mitgewogen worden, so betrüge der berechnete Fehler des Resultats + 4,8 mg bez. + 10,8 mg.

Wäre der Kalk als Orthophosphat mit ausgefallen, so betrüge der berechnete Fehler + 1,34 mg.

Ist Orthophosphat erst beim Glühen des Niederschlages (durch Einwirkung von CaO auf $Mg_2\text{P}_2\text{O}_7$) entstanden, so beträgt der Plusfehler + 4,8 mg.

b) Sind die unter C bei den Gleichungen 4 und 5 angeführten Voraussetzungen richtig, so muss das Kalkphosphat eine ähnliche Wirkung äussern, wie das Calciumcitrat. Und der freie Ätzkalk in ammoniakalischer Lösung oder als Salz einer nicht doppelsalzbildenden Säure muss dann eine entsprechend höhere Ammoncitrat bindende Kraft besitzen.

Versuch 1. Etwa 0,1 g CaO (als Biphosphat) wurden in 5 g Citronensäure (schwach ammoniakalischer Lösung) gelöst und mit beschränkter Menge Magnesiamischung (0,8 g $Mg\text{Cl}_2$) gefällt:



Dieselbe Menge Biphosphat ergab nach der Molybdänfällung: 0,2413 g $Mg_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Der Fehler betrug also — 0,1 mg.

Versuch 2. Eine Lösung von phosphorsaurem Ammon gab bei der Fällung von je 50 cc (mit 0,8 g $Mg\text{Cl}_2$)

	$Mg_2\text{P}_2\text{O}_7$ gewogen	Fehler
a) Ohne Ammoncitrat	0,2385 g	—
b) Mit 5 g Citronensäure als Ammoncitrat	0,2364 g	— 2,1 mg
c) Mit 5 g Citronensäure als Ammoncitrat und bei Gegenwart von 0,1 CaO als $CaCl_2$	0,2395 g	+ 1,0
d) Wie 3, aber 0,2 CaO als $CaCl_2$	0,2405 g	+ 2,0

Bei reichlichem Überschuss von Magnesiamischung würden sämmtliche Citratfällungen unter C (b) zu hohe Resultate ergeben haben und führe ich diesbezügliche Zahlen der Kürze wegen nicht an.

Die auf Phosphorsäure untersuchten Filtrate ergaben regelmässig etwa 2 mg $Mg_2\text{P}_2\text{O}_7$; bei Anwendung von 5 g Citronensäure neben 100 mg CaO war im Niederschlag eine reichliche Menge Kalk qualitativ nachzuweisen.

c) Die Basen FeO , MnO , Fe_2O_3 , Al_2O_3 scheinen nicht so leicht und nicht in so grosser Menge mit auszufallen wie der Kalk, sind aber, wenn ursprünglich in der Lösung auch in geringer Menge vorhanden, immer wenigstens in Spuren im Niederschlage nachzuweisen. Bei Gegenwart dieser Basen bleibt also das Resultat der Citratfällung bei geringem Magnesiazusatz zu niedrig.

Es wurden je 50 cc einer Phosphorsalzlösung bei Gegenwart von je 5 g Citronensäure (als Ammoncitrat) mit je 0,8 g $Mg\text{Cl}_2$ gefällt.

	Mg ₂ P ₂ O ₇	Fehler
1. Einfache Fällung ohne Ammoncitrat	0,2668 g	—
2. Doppelte Fällung ohne Ammoncitrat	0,2666 g	—
3. Fällung bei Gegenwart von Ammoncitrat	0,2644 g	— 2,2 mg
4. Wie 3; mit Zusatz von 25 mg MnO	0,2643 g	— 2,3

Niederschlag mit Na₂CO₃ geschmolzen tiefgrün, MnO wurde im Niederschlage nicht quantitativ bestimmt.

	Mg ₂ P ₂ O ₇	Fehler
5. Wie 3; Zusatz von 50 mg FeO	0,2630 g	— 3,6 mg
6. Wie 3; Zusatz von 50 mg Fe ₂ O ₃	0,2631 g	— 3,5
Niederschläge von 5 und 6 enthielten Eisen.		
7. Wie 3; Zusatz von 50 mg Al ₂ O ₃	0,2634 g	— 3,2

Niederschlag enthielt Thonerde.

Bei Gegenwart der Sesquioxyde bildenden Basen war der Verlust an Phosphorsäure noch etwas grösser als bei Abwesenheit derselben; dies scheint darauf hinzudeuten, dass deren Doppelsalze noch schwieriger zerlegt werden als diejenigen des Calciums, Magnesiums und Mangans.

	Mg ₂ P ₂ O ₇ gewogen	Fehler g
8. Wie 3; Zusatz v. 50 mg CaO	0,2657	— 0,9 mg
9. Wie 3; Zusatz v. 200 mg CaO	0,2685	+ 1,9
10. Wie 3; Zusatz v. 200 mg CaO und ausserdem 25 mg MnO	0,2684	+ 1,8
	50 mg FeO	
	50 mg Fe ₂ O ₃	
	50 mg Al ₂ O ₃	
11. Wie 3; Zusatz v. 200 mg CaO	0,2687	+ 2,1
	25 mg MnO	
	50 mg Fe ₂ O ₃	
	50 mg Al ₂ O ₃	
12. Wie 3; Zusatz v. 200 mg CaO	0,2686	+ 2,0
	25 mg MnO	
	50 mg FeO	
	50 mg Al ₂ O ₃	
13. Wie 3; Zusatz v. 25 mg MnO	0,2636	— 3,0
	50 mg Fe ₂ O ₃	
	50 mg Al ₂ O ₃	
14. Wie 3; Zusatz v. 25 mg MnO	0,2636	— 3,0
	50 mg FeO	
	50 mg Fe ₂ O ₃	
	50 mg Al ₂ O ₃	

Die Resultate dieser Versuchsreihe sind sehr eigenthümlich. Sie blieben annähernd dieselben, wenn ebenso geringe Mengen der Basen (etwa 50 mg) als Phosphate oder Citrate mit den gleichen Mengen Ammoncitrat und Magnesiamischung versetzt wurden, und enthielt das Filtrat auch hier immer ähnliche Mengen⁹⁾ Phosphorsäure und der Niederschlag immer das betreffende Metall.

In die Praxis der „Phosphorsäurebestimmung in einem Phosphat nach der

⁹⁾ Bei 3 Bestimmungen der P₂O₅ in solchen Filtraten wurden zwischen 4 und 5 mg Mg₂P₂O₇ erhalten.

Citratmethode“ übersetzt, würde der Versuch No. 11 lauten:

0,5 g Substanz eines Phosphats von der Zusammensetzung

40	Proc. CaO
10	- Fe ₂ O ₃
10	- Al ₂ O ₃
5	- MnO
34,12	- P ₂ O ₅
99,12	Proc.

geben bei der Fällung mit 0,8 Mg Cl₂ (entsprechend 16 cc einer Magnesiamischung mit 5 Proc. Mg Cl₂) bei Gegenwart von citronensaurem Ammon (enthaltend 5 g Citronensäure) einen Gehalt von 34,41 Proc. P₂O₅ also einen Plusfehler von rund 0,2 Proc. P₂O₅, wenn der Kalk nicht abgeschieden wurde.

0,5 g desselben Phosphats geben aber (Versuch 13) bei gleicher Fällung einen Gehalt von 33,74 Proc. P₂O₅ also einen Minusfehler von rund 0,5 Proc. P₂O₅, wenn der Kalk vorher abgeschieden wurde.

Dies wird auch durch weitere Versuche bestätigt, bei denen aber außerdem die Wirkung der durch die Kalkfällung hinzugekommenen Oxalate zu beachten ist.

Die Bemerkung, dass auch das Doppelsalz der Thonerde schwierig durch überschüssige Magnesia zerlegbar erscheint, veranlasste zur Wiederholung des Versuchs C 7.

Dieselbe Lösung von Ammonphosphat, welche zu den Versuchen B (b) gedient hatte, wurde hier benutzt.

50 cc derselben hatten bei der Fällung mit 1,0 g Mg Cl₂

0,1112 g Mg₂P₂O₇ ergeben, die doppelte Fällung des Versuchs B (b) 5 ergab 0,1111 g Mg₂P₂O₇.

Fehler mg

Bei Gegenwart von Ammoncitrat (enthaltend 10 g Citronensäure) war durch 1,0 g Mg Cl₂ gefällt worden 0,1051 g Mg₂P₂O₇ — 6,0

Enthielt die Lösung außerdem 0,100 g Al₂O₃, so wurde erhalten 0,1059 g Mg₂P₂O₇ — 5,2

Bei Zusatz von 0,5 g Kalialaun (entsprechend etwa 0,05 g Al₂O₃) 0,1057 g — 5,4

Bei Zusatz von 0,1 g Kalialaun 0,1049 g — 6,2

Bei Zusatz von 0,05 g Kalialaun 0,1051 g — 6,0

Die Fällung erfolgte in allen Fällen sehr langsam, und bemerkte ich diese Verzögerung des Ausfallens auch bei sehr eisen- und thonerdereichen Phosphaten. Dies, in Verbindung mit der Thatsache, dass Thonerdehydrat sich oft langsam und schwierig in citronensaurem und weinsaurem Ammon löst und leicht zum Zusatz eines bedeutenden Überschusses von Tartrat oder Citrat verleiten konnte, mag wohl die Beobachtungen Knapp's (die später von Pribram bestätigt wurden) erklären, wonach Thonerdesalze die Tartratfällung vermindern oder

verhindern können, besonders bei phosphorsäurearmen Substanzen.

d) Maskirte Doppelsalze.

Je 50 cc einer schwefelsauren Phosphatlösung (enthaltend 0,5 g Substanz und darin etwa 0,25 g CaO neben FeO, Fe₂O₃, Al₂O₃ und Mn) wurden mit wechselnden Mengen Citronensäure und überschüssigem Ammoniak und schliesslich mit 1,0 g Mg Cl₂ versetzt.

		Nach heftigem Röhren und 3 stündigem Stehen	Nach 12 stündigem Stehen	Nach 48 stündigem Stehen	
1.	1 g Citronensäure	klar	bräunl. flockige Ausscheid. von Phosphaten d. versch. Basen	voluminöser brauner Niederschlag.	
2.	2 g	klar	schwache kry stallinische Ausscheidung		Niederschläge
3.	3 g	klar	do.		nach dem Filtrieren
4.	4 g	sehr wenig Niederschlag	starke Fällung		gelblich
5.	5 g	starke Fällung	do.		gesärbt.

Sämtliche Niederschläge wurden nach 48 Stunden filtrirt und nach dem Auflösen in Salzsäure durch Magnesiamischung und Ammoniak wieder hervorgerufen (ohne Zusatz von Ammoncitrat). Dabei waren 2 gelb, 3 gelblich, 4 fast weiss, 5 weiss, sämtlich krystallinisch. 1 war braungelb und nicht krystallinisch und wurde bei 1 eine dritte Fällung nach weiterem Zusatz von 1 g Citronensäure vorgenommen; es erfolgte eine langsame krystallinische Ausscheidung.

Die filtrirten und ausgewaschenen Niederschläge wurden schliesslich geäugt und gewogen. Nach der Molybdänmethode war aus 0,5 g derselben Substanz erhalten worden 0,1365 g Mg₂P₂O₇.

	gewogen Mg ₂ P ₂ O ₇	Fehler bei doppelter resp. dreimaliger Fällung
1. ergab	0,1069 g	— 29,6 mg
2.	0,0726 g	— 63,9 mg
3.	0,1332 g	— 3,3 mg
4.	0,1331 g	— 3,4 mg
5.	0,1335 g	— 3,0 mg

Die Filtrate von 1 und 2 trübten sich bei weiterem Stehen, die Ausfällung war also nach 48 Stunden noch nicht beendigt, die Filtrate von 3, 4 und 5 blieben klar, es blieb also in diesen letzteren Fällen nach der Entfernung des Kalks durch doppelte Fällung noch ein ähnlicher Fehler bestehen, wie er in den Versuchen C c 1, 13 und 14 bei Abwesenheit von Kalk und bei Anwesenheit von Eisen, Thonerde und Mangan beobachtet war.

Ganz ähnliche Resultate wurden bei Wiederholung der Versuche mit der Lösung anderer Phosphate erhalten.

D. Einfluss der Gegenwart von Sulfaten, sowie von grösseren Mengen von Nitraten und Chloriden.

50 cc der Ammonphosphatlösung, welche zu den Versuchen B c 4 und 5, sowie C a 5, 6 und 7 gedient hatten, ergaben:

		Fehler
1. Ohne Ammoncitrat	0,2431	—
Dasselbe, doppelte Fällung	0,2430	—
2. Mit 20 g Citronensäure als Ammoncitrat; 2,5 g Mg Cl ₂ zur Fällung	0,2385	— 4,6 mg
3. Wie 2; bei Gegenwart von 5 g NH ₄ Cl	0,2387	— 4,4 mg
4. Wie 2; bei Gegenwart von 5 g (NH ₄) ₂ SO ₄	0,2371	— 6,0 mg
5. Wie 2; bei Gegenwart von 5 g (NH ₄)NO ₃	0,2330	— 10,1 mg

Sämtliche Citratfällungen nach 12 Stunden filtrirt.

Wie aus 3 hervorgeht, ist ein weiterer Zusatz von Chlorammon, ausser dem in der Chlormagnesiamischung enthaltenen gleichgültig, dagegen scheinen grössere Mengen von Sulfaten und Nitraten die Doppelsalzbildung zu beeinflussen.

Da beim Auflösen von Kalkphosphat in citronensaurem Ammon nach der Vorschrift von Brassier, die auch C. Glaser befolgt, bei Gegenwart von Sulfaten eine geringere Menge von Ammoncitrat hinreicht, um eine vollständige Lösung zu bewirken, war anzunehmen, dass die Schwefelsäure an der Doppelsalzbildung Anteil nimmt und musste für diesen Fall nach den vorigen Ausführungen das Resultat der Citratfällung niedriger ausfallen, wenn (bei gleichen Mengen von Ammoncitrat und Magnesiamischung) Sulfate zugegen wären.

Je 50 cc einer Lösung von Ammonphosphat wurden mit 1,5 g Mg Cl₂ gefällt

		Fehler
1. einfache Fällung	0,1123 g 0,1123	—
2. doppelte Fällung	0,1123 0,1125	—
3. bei Gegenwart von 5 g Citronensäure als Ammoncitrat	0,1105 0,1107	— 1,7 mg
4. wie 3; Zusatz von 5 g H ₂ SO ₄ als Ammonsulfat	0,1098	— 2,5
5. bei Gegenwart von 5 g Citronensäure als Ammoncitrat; Zusatz von 0,140 g CaO	0,1113 0,1110	— 1,2
6. wie 5; Zusatz von 5 g H ₂ SO ₄ als Ammonsulfat	0,1096 0,1092	— 2,9
7. Zusatz von 0,280 g CaO, sonst wie 5	0,1115	— 0,8
8. wie 7; ausserdem Zusatz von 5 g H ₂ SO ₄ als Ammonsulfat	0,1107	— 1,6

Es wurde nach dem Vorschlag von Brassier und Glaser nur so viel Citronensäurelösung zugetropft, als notwendig war, um den Kalk in Lösung zu bringen.

	Mg ₂ P ₂ O ₇	Fehler
Verbrauch 4,0 g Citronensäure. Zur Fällung 1,5 g Mg Cl ₂	0,1132 g	+ 0,9 mg
10. wie voriges; Zusatz von 5 g H ₂ SO ₄ und Neutralisieren mit NH ₃ ; Verbrauch 3,4 g Citronensäure	0,1126	+ 0,3
11. wie 9; Zusatz von 5 g H ₂ SO ₄ ; Neutralisieren mit NH ₃ und Zusatz von Citronensäure unter starkem Abkühlen. Verbrauch 2,5 g Citronensäure	0,1094	+ 2,9
12. wie 9; Zusatz von H ₂ SO ₄ als Ammoniumsulfat	0,1118	
Zusatz von 4 g Citronensäure als Ammoniumcitrat	0,1118	- 0,5

E. Fällung bei Gegenwart von Kieselsäure. Es war anzunehmen, dass bei Gegenwart von Kieselsäure in den zu fällenden Lösungen der Mg NH₄ PO₄ Niederschlag ebenso durch SiO₂ verunreinigt wird, wenn Ammoniumcitrat zugegen ist, als bei Abwesenheit von Ammoniumcitrat. Um die Grösse dieses Fehlers festzustellen, wurden mehrere Bestimmungen gemacht.

Eine nicht besonders kieselsäurerreiche Thomaschacke (Gehalt 5,2 Proc. SiO₂) wurde nach verschiedenen vorgeschlagenen Aufschliessungsarten mit Säuren behandelt und in je 50 cc der erhaltenen Filtrate (entsprechend 0,5 g Substanz) bei Gegenwart von 5 g Citronensäure mit 1,5 g Mg Cl₂ die Phosphorsäure gefällt. Im Niederschlage wurde die Kieselsäure bestimmt.

1. Lösung in conc. H₂SO₄.
Der Niederschlag enthielt 0,0015 g SiO₂
2. Lösungen in Königswasser (beim Aufschliessen anhaltend gekocht).
Die Niederschläge enthielten 0,0026 g SiO₂, 0,0026 g SiO₂
3. Lösungen in Salzsäure von 1,12 sp. G.
(beim Aufschliessen wurde 2 Minuten, 5 Minuten, 10 Minuten und 30 Minuten lang gekocht).
Die Niederschläge enthielten 0,0160 g SiO₂¹⁰⁾, 0,0144 g SiO₂, 0,0122 g SiO₂, 0,0092 g SiO₂

Die Verwendung der Citratmethode zur Phosphorsäurebestimmung in Lösungen, welche Kieselsäure enthalten, bietet also nicht wie C. Glaser angibt, Vortheile gegenüber der Molybdänmethode, sondern im Gegentheil, die Kieselsäure kann das Resultat wesentlich beeinflussen, während die Molybdänmethode in diesen Fällen, bei Ausführung nach der Stutzer'schen Vorschrift, absolut richtige Zahlen liefert.

¹⁰⁾ enthielt Mangan; wurde mit Na₂CO₃ geschmolzen, und die Kieselsäure noch einmal abgeschieden; ergab 0,0145 g SiO₂. Die übrigen Glührückstände erwiesen sich bei näherer Prüfung als rein.

Abgesehen von der Deutung der Vorgänge bei der Citratfällung lässt sich aus meinen, in Obigem zusammengestellten Versuchen folgern, dass:

1. eine unvollständige Ausfällung der P₂O₅ immer und bei allen Abänderungen der Methode stattfindet und eine Vermeidung derselben bisher nicht möglich ist;

2. auch bei Gegenwart von Kalk, Eisen, Thonerde und Mangan in der Lösung, nur bei reichlichem Überschuss von Magnesiamischung eine Compensation der Fehler möglich ist;

3. dieser Überschuss an Magnesia sich nach der Menge des verwendeten Ammoniumcitrats und der sonst vorhandenen Doppel-salze bildenden Säuren zu richten hat;

4. das Minimum des Ammoniumcitratzusatzes nicht nach dem Vorgange von Brassier und Glaser ermittelt werden kann, sondern immer ein Überschuss von Ammoniumcitrat erforderlich ist;

5. bei genügendem oder reichlichem Überschuss von Magnesiahydrat hauptsächlich der Kalk eine wechselnde Gewichtsvermehrung des Niederschlages bedingt;

6. bei vollständiger Abscheidung des Kalks als Oxalat sowie bei partieller Abscheidung desselben als Sulfat dagegen immer ein Minus gegen die correcte Bestimmung zu erwarten ist, wenn nicht mindestens das Doppelte der bisher normirten Magnesiamenge (vgl. d. Z. 1889 S. 707) zur Verwendung kommt.

Wie weit diese Fehlerquellen eine Unsicherheit der Methode bedingen, lässt sich nicht an einzelnen Analysen absehen, ich werde nächstens einige extreme Fälle mittheilen.

Vorliegende Zusammenstellung hat ihren Zweck erfüllt, wenn sie dazu benutzt wird, die Grösse des Fehlers bei dieser Schnellmethode und Massenmethode in speciellen Fällen annähernd vorauszusehen.

Bonn, Laboratorium der landwirtschaftlichen Versuchs-Station.

Bestimmung der freien Salzsäure in Zinnchlorürlösungen.

Von

Dr. W. Minor.

Zur Bestimmung der Salzsäure in Zinnchlorürlösungen lässt sich die Chlorsilbermethode in Folge des Abscheidens von Zinnverbindungen nicht verwenden. Man verfährt daher am zweckmässigsten folgendermassen: