

	Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Fehler
Verbrauch 4,0 g Citronensäure. Zur Fällung 1,5 g Mg Cl <sub>2</sub>	0,1132 g	+ 0,9 mg
10. wie voriges; Zusatz von 5 g H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> und Neutralisieren mit NH <sub>3</sub> ; Verbrauch 3,4 g Citronensäure	0,1126	+ 0,3
11. wie 9; Zusatz von 5 g H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; Neutralisieren mit NH <sub>3</sub> und Zusatz von Citronensäure unter starkem Abkühlen. Verbrauch 2,5 g Citronensäure	0,1094	+ 2,9
12. wie 9; Zusatz von H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 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 NH<sub>4</sub> PO<sub>4</sub> Niederschlag ebenso durch SiO<sub>2</sub> 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. SiO<sub>2</sub>) 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 Cl<sub>2</sub> die Phosphorsäure gefällt. Im Niederschlage wurde die Kieselsäure bestimmt.

1. Lösung in conc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.  
Der Niederschlag enthielt 0,0015 g SiO<sub>2</sub>
2. Lösungen in Königswasser (beim Aufschliessen anhaltend gekocht).  
Die Niederschläge enthielten 0,0026 g SiO<sub>2</sub>, 0,0026 g SiO<sub>2</sub>
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 SiO<sub>2</sub><sup>10)</sup>, 0,0144 g SiO<sub>2</sub>, 0,0122 g SiO<sub>2</sub>, 0,0092 g SiO<sub>2</sub>

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.

<sup>10)</sup> enthielt Mangan; wurde mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> geschmolzen, und die Kieselsäure noch einmal abgeschieden; ergab 0,0145 g SiO<sub>2</sub>. 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 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 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:

10 cc der zu untersuchenden Lösung verdünnt man mit Wasser und leitet in die heisse Flüssigkeit so lange Schwefelwasserstoff ein, bis alles Zinn gefällt ist. Man filtrirt in einen Literkolben und füllt bis zur Marke. 500 cc des gut geschüttelten Filtrates = 5 cc der angewandten Lösung kocht man zum Verjagen des Schwefelwasserstoffs einige Male auf und bestimmt die Salzsäure maassanalytisch mittels Natronlauge.

Aus dem Gehalt an Zinn, den man am besten durch Titiren mit Jodlösung ermittelt, berechnet man die gebundene Menge Salzsäure, die man von dem gefundenen Gesamtgehalte in Abzug bringt. Mittels des specifischen Gewichts erfolgt die Umrechnung der erhaltenen Volumprocente in Gewichtsprocente.

### Zum Nachweis des Alkannafarbstoffs.

Von

Dr. A. Bujard und Dr. A. Klinger.

Mittheilungen aus dem städt. chem. Laboratorium  
Stuttgart.

Bei der Untersuchung des Weissmann'schen Schlagwassers (Z. 1889 S. 672) war der Nachweis zu führen, mit welcher Farbe die Tinctur gefärbt war. In der ersten uns zur Hand gekommenen Probe war nur sehr wenig Farbstoff enthalten, so dass wir durch das Spectroscop keinen bestimmten Aufschluss erhalten konnten, um so mehr, als der gelblich-grüne Farbstoff der Arnicateintur störend wirkte. Eine andere Probe war intensiver gefärbt, doch war auch bei dieser durch das Spectroscop ohne Weiteres ein scharfes Bild nicht zu erhalten. Diese Probe wurde zu den nachstehenden Versuchen verwendet. Eine Färbung mit Theerfarben war nicht anzunehmen, wir hatten daher unser Augenmerk nur auf pflanzliche Farbstoffe zu richten. Die mit Wasser verdünnte ammoniakalisch gemachte Tinctur wurde zunächst mit Äther ausgeschüttelt, wodurch wir eine schwach violett gefärbte Ätherlösung bekamen, so dass wir auf einen Zusatz von Orseillefarbe zu schliessen berechtigt waren. Der Äther wurde verdunstet und der Farbstoff mit verdünntem Alkohol gelöst. Die violett gefärbte Lösung gab aber ein von dem der Orseille völlig verschiedenes Spectrum. Durch verdünnte Essigsäure wurde der Farbstoff in Roth, durch Natronlauge in rein Blau übergeführt. Diese Flüssigkeiten, ganz beson-

ders die mit Natronlauge versetzte, gaben nun sehr scharf begrenzte Spectra. Zu den Versuchen wurde das Mikro-Spectroscop von Zaiiss in Jena benutzt. Wird die Mikrometerscala so eingestellt, dass die Natronlinie bei 0,589 liegt, so sind bei Beobachtung der rothen Lösung drei Absorptionsbänder zu erkennen, das eine bei 0,57 bis 0,56, das zweite schwächere bei 0,53 bis 0,51 und ein drittes, nur als Schatten angedeutet, bei 0,49, also bei F. Die Streifen liegen somit der eine rechts von der Natronlinie D und der andere auf den Linien Eb, noch über die letztere hinausgehend, der schwache dritte Streifen bei F, wobei der grüne Theil

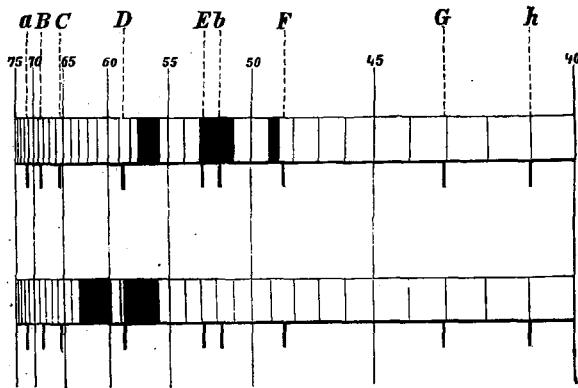


Fig. 12.

des Spectrums etwas verwaschen ist, wie wir es durch Schraffirung auf der beigegebenen Skizze ausgedrückt haben.

Die mit Natronlauge alkalisch gemachte blaue Flüssigkeit gibt ein wesentlich anderes sehr scharfes Spectrum. In dem völlig hellen und klaren Spectrum sind nämlich zwei scharf begrenzte Absorptionsbänder zu sehen; das eine bei 0,60 beginnend, erstreckt sich bis 0,63, liegt also zwischen den Fraunhofer'schen Linien D und C, das andere beginnt bei 0,585 und endigt bei 0,56, so dass das erste Band etwas links von D liegt, das zweite aber unmittelbar bei D beginnt.

Das Spectrum der alkalischen Lösung gleicht dem von H. W. Vogel in seiner praktischen Spectralanalyse p. 270 beschriebenen und skizzirten Bilde des Alkannaroths in alkalischer Lösung; wir haben deshalb sofort vergleichende Versuche mit Alkannatinctur vorgenommen und gefunden, dass die weingeistige Lösung des Farbstoffs Spectra gibt, welche mit den Spectren der aus dem Schlagwasser dargestellten Farbstofflösungen identisch sind. Hierbei wollen wir aber bemerken, dass wir in dem Spectrum des Alkannaroths die von Vogel beschriebenen 4 Streifen nicht beobachten konnten. Wir haben, wie beschrieben, nur drei Absorptionsbänder sehen können, wovon der dritte Strei-