

Material	Temperatur °	Zeit (Stunden)	Ursprüngl. Gehalt in g N ₂ O ₃ im l		Abnahme in g N ₂ O ₃ im l	In Proc. des N ₂ O ₃ Gehaltes
			in g N ₂ O ₃	in Proc. des N ₂ O ₃ Gehaltes		
1. Nitrose vom spec. Gew. 1,8375.						
Gaskoks, Stücke	15	24	18,93	0,330	1,71	
	-	14	18,92	0,539	2,86	
	-	70	19,30	0,742	3,84	
Schmelzkoks, Stücke	15	24	19,30	0,285	1,48	
	-	40	18,92	0,362	1,91	
	-	70	19,30	0,452	2,34	
Gaskoks, Pulver	15	24	19,30	0,790	4,09	
	-	40	18,92	0,858	4,54	
	-	70	16,22	0,903	5,57	
Schmelzkoks, Pulver	-	100	2	16,22	4,611	28,43
	-	15	24	19,30	0,379	1,96
	-	-	40	2	18,92	0,451
	-	-	70	2	16,22	0,527
	-	-	100	2	16,22	2,770
	-	-	-	-	-	17,08
2. Nitrose vom spec. Gew. 1,725.						
Gaskoks, Pulver	15	24	19,50	0,386	1,98	
	-	40	2	19,50	0,574	2,94
	-	70	2	19,50	0,891	4,57
	-	100	2	19,50	3,410	17,49

Sommer leicht vorkommenden Temperatur, kann sich der Gehalt der Nitrose an N₂O₃ bei zweistündiger Berührung mit Koks schon um 2,4 bis 4,5 Proc. reduciren. Eine sehr starke Wirkung (bis 28 Proc. Reduction) tritt allerdings erst bei Temperaturen über 70° ein, wie sie im Gay-Lussacthurm wohl nie, aber doch im oberen Theile des Gloverthurms vorkommen können. Die Einwirkung ist stärker bei Lösungen von Nitrosylschwefelsäure in ganz concentrirter, als bei solchen in mässig concentrirter Schwefelsäure.

Für die Praxis der Schwefelsäurefabrikation dürfen wir aus Obigem jedenfalls auch einige Folgerungen ziehen. Ganz verwerflich ist jedes System, bei welchem Koks im Inneren der Schwefelsäurekammern zur Verwendung kommt, wo die Temperatur leicht über 70° ansteigen kann. Auch die noch öfter vorkommende Praxis, den obersten Theil des Gloverthurms mit Koks zu füllen, was übrigens von den meisten Fabriken längst aufgegeben worden ist, muss man verwerfen; man denitrit dann die Säure zum Theil durch Koks, statt durch Schwefligsäure, was man doch wahrlich nicht beabsichtigt. Drittens aber zeigt sich, dass die heut noch fast ganz allgemeine Praxis, die Gay-Lussacthürme mit Koks zu füllen, jedenfalls zu Verlusten führen muss; ein Theil der salpetrigen Säure wird hier in Stickoxyd übergehen und oben entweichen, und vermutlich kommt ein Theil der sonst bisher nicht aufgefundenen Quellen von Salpeterverlusten auf diese Rechnung. Allerdings wird in Folge des Umstandes, dass man gerade für diese Zwecke den besten, härtere-

sten Schmelzkoks wählt, dass man denselben in grösseren Stücken anwendet und dass die Säure nicht ganz concentrirt ist, die Wirkung nicht so stark wie bei den meisten der oben angeführten Versuche sein; daraus erklärt es sich auch, dass die Koksfüllung eines Thurmes ziemlich lange dauern kann, ehe sie soweit aufgezehrt ist, dass sie erneuert werden muss (was man bisher wohl nur einer Zerstörung der Textur des Kokes durch die Schwefelsäure zuschrieb, ohne an den gleichzeitig eintretenden Salpeterverlust zu denken). Immerhin darf man aus obigen Versuchen den Schluss ziehen, dass auch bei Gay-Lussacthürmen die Füllung mit Koks besser vermieden, und durch eine solche aus ganz unangreifbarem Stoffe, wie z. B. in den Lunge-Rohrmann'schen Plattenthürmen, ersetzt wird.

Die „Citratmethode“ der Phosphorsäurebestimmung.

Von

O. Reitmair.

(Mittheilung aus der landw. Versuchsstation Bonn.)

III.

Die genaue Bestimmung der Phosphorsäure in Düngemitteln, als Grundlage der Werthbestimmung in einem bedeutenden Industrie- und Handelszweige, ist eine solche Bedürfnissfrage für den Fabrikanten, sowie für den die Interessen des Käufers vertretenden Chemiker, dass eine Stellungnahme dieser beiden letzteren gegenüber den bezüglichen Bestimmungsverfahren als fortdauernd nöthig erkannt wird. Seit den Verhandlungen des Verbandes landwirthschaftlicher Versuchsstationen in Bonn 1888 (d. Z. 1889, 707) hat sich die Chemikerversammlung in Hannover (d. Z. 1889, 690 und 1890, 62) dementsprechend auch mit der „Citratmethode“ der Phosphorsäurebestimmung beschäftigt und beschlossen: „Die sog. Citratmethode ist für die Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure der Superphosphate zulässig unter der Bedingung, dass dieselbe mit der Molybdänmethode gleiche Resultate liefert. Bei Schiedsanalysen ist nur letztere zulässig.“ Für die Bestimmung der unlöslichen Phosphorsäure scheint der Antrag Güssfeld, dieselbe immer nach dem Molybdänverfahren auszuführen, angenommen worden zu sein. Die Verklausulirung des

ersteren Beschlusses überlässt jedoch dem Einzelnen die schwierige Verantwortung für die Richtigkeit der Methode und bezeichnet den Gegensatz, der diesbezüglich in den Meinungen der berathenden und beschliessenden Chemiker zu Tage trat. Weiss bezeichnete das Citratverfahren als unzuverlässig, Albert für schnelles Arbeiten zulässig, wo es nicht auf absolute Genauigkeit ankommt, Scheele sagt, die Citratbestimmung in richtiger Weise ausgeführt, gibt zuverlässige Resultate, ebenso zuverlässig wie das Molybdänverfahren.

Als Beitrag zur Lösung dieser Frage erlaube ich mir die Mittheilung meiner bezüglichen Beobachtungen fortzusetzen, obwohl mir nur ein beschränktes Zahlenmaterial zur Verfügung steht.

Da mich in meinen bisherigen Ausführungen hauptsächlich die Vollständigkeit der Ausfällung der Phosphorsäure als Magnesiumammonphosphat bei Gegenwart von Citraten und die Bedingungen zur Erreichung derselben beschäftigt hatten, füge ich zunächst einige Versuche an, welche im Gegensatz zu der, durch die Unvollständigkeit der Ausfällung verursachten Verminderung des Resultates sich auf die Vermehrung des Niederschlags durch Verunreinigungen beziehen sollen.

Der einfachste Fall, der in der Praxis möglich ist, wäre die Bestimmung in einer reinen Kalkphosphatlösung, wobei (vergl. d. Z. 1890 S. 22) nur eine Verunreinigung des Niederschlags durch Calciumammonphosphat zu berücksichtigen wäre. Dies ist anüähernd der Fall bei der Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure in den Superphosphaten, wobei außerdem die Menge des gelösten Kalkes eine sehr geringe ist. Angenommen, die Menge Phosphorsäure, die bei einer Citratfällung bei genügendem Überschuss von Ammoncitrat und Magnesiamixtur sich immer der Fällung entzieht, entspräche im Mittel 2 mg $Mg_2P_2O_7$, so kann bei einem Gehalt des Niederschlags von 7 mg CaO der Fehler ausgeglichen werden, (vgl. S. 22) und das Resultat der Citratfällung deckt sich mit dem der Molybdänfällung. Beträgt der Gehalt des Niederschlags 3,5 mg CaO, so ist die gewogene Menge $Mg_2P_2O_7$ um 1 mg niedriger bei der Citratfällung, beträgt der CaO-Gehalt pro Citratfällung 10,5 mg, so wird dadurch das Gewicht der $Mg_2P_2O_7$ um 1 mg zu hoch. Daraus geht hervor, dass die Citratfällung bei der Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure einen Fehler von ± 1 mg $Mg_2P_2O_7$ ergeben kann, wenn der Kalkgehalt des Niederschlags zwischen 3,5 mg und 10,5 mg schwankt (und einen Verlust von 2 mg $Mg_2P_2O_7$ vorausgesetzt).

Bei der Bestimmung der Phosphorsäure in Rohphosphaten und Schlacken ist aber außerdem die Gegenwart von Kicksäure, Mangan, Eisen- und Thonerde, vielleicht auch von Fluorverbindungen zu berücksichtigen. Diese können in den Niederschlag eingehen und man wird deshalb die Menge des gewogenen $Mg_2P_2O_7$ voraussichtlich zu hoch finden, auch wenn genügende Mengen Ammoncitrat und Magnesiamixtur zugesetzt wurden. Eine Übereinstimmung mit dem richtigen Resultate kann in der Regel nur erhalten werden, wenn ungenügende Mengen von Magnesiamixtur eine ungenügende Fällung bewirken, oder bei einer durch die Gegenwart von Eisenoxyd und Thonerde verzögerten Ausfällung. Dieselbe kann dann durch weiteren Zusatz von Magnesiamixtur zum Filtrat oder längeres Stehenlassen derselben (Nachfällung) nachgewiesen werden.

Mitfällung von Metalloxyden. Aus der Annahme der Bildung von Doppelsalzen aus Metallammonphosphat und Ammoncitrat und der Zerlegung derselben durch Magnesia ergibt sich die Möglichkeit einer Mitfällung derjenigen Metalloxyde, welche schwerlösliche Metallammonphosphate bilden.

Das Manganammonphosphat ist schwerlöslich und fällt unter Umständen in grosser Menge mit dem Magnesiumammonphosphat aus; bei Gegenwart selbst sehr geringer Mengen Mangan in der Untersuchungssubstanz bez. deren Lösung ist Mangan immer qualitativ im Magnesianiederschlage nachzuweisen.

Weniger schwer löslich ist das Calciumammonphosphat, bedingt jedoch hauptsächlich eine wechselnde Gewichtsvermehrung des Magnesianiederschlags, weil die zu fallende Phosphorsäure der Lösungen der Düngemittel vorzugsweise an Kalk gebunden ist.

Eisenoxyd und Thonerde sind häufig auch bei hohem Gehalte der Lösungen an diesen Verbindungen im Magnesianiederschlage gar nicht quantitativ zu bestimmen, und ist daraus vielleicht auf eine sehr leichte Löslichkeit der betreffenden Metallammonphosphate zu schliessen. Eisenoxyd und Thonerde bedingen also am wenigsten eine Gewichtsvermehrung des Niederschlags (vergl. d. Z. 1890 S. 23), sie verzögern im Gegentheil die Ausfällung derselben, so dass auch bei Anwendung einer mechanischen Rührvorrichtung oder Schüttelvorrichtung leicht mehr Phosphorsäure in den Filtraten aufgefunden werden kann, als bei Abwesenheit dieser Basen.

Zu den mitgefällten Metalloxyden gehört nach Grupe-Tollens auch die Magnesia (l.c.)

und entspricht es deren Anschauung über die Vorgänge bei der „Citratfällung“, dass dieselbe sowie der Kalk als Hydrate mit ausgefällt werden und beim Glühen des Niederschlages eine Orthophosphatbildung bewirken.

Ich hatte in dem vorhergehenden Theile dieser Arbeit angenommen, dass bei meinen mitangeführten Versuchen keine quantitativ bestimmbar Mengen Magnesiahydrat in den Niederschlagen enthalten waren und hatte die Orthophosphateaction der geglühten Niederschläge als sehr empfindlich nur auf Spuren dieser Verbindung gedeutet. Ich befindet mich damit in einem Widerspruch mit den thatssächlichen Ergebnissen der Versuche Grupe-Tollens, den ich jedoch in Folgendem als einen nur scheinbaren aufzuklären hoffe.

Mitfällung von Magnesiahydrat¹⁾. Das Mitfallen von Magnesiahydrat bez. basischen Magnesiaverbindungen bei der Fällung der phosphorsauren Ammonmagnesia ist nicht der „Citratfällung“ eigenthümlich, sondern wie aus den älteren schon an dieser Stelle citirten Abhandlungen über die Molybdänmethode hervorgeht, auch bei der Fällung von $Mg\text{NH}_4\text{PO}_4$ aus Lösungen, die keine organischen Salze enthalten, beobachtet worden. Zur Vermeidung des Mitfallens von basischen Magnesiasalzen oder von Magnesiahydrat wurden verschiedene Vorschriften gegeben, zu denen vornehmlich Gegenwart von grösseren Mengen Chlorammon, Verwendung von Chlormagnesiummischung, sowie langsames Ausfällen des Niederschlages durch Eintröpfeln der Mischung bei gleichzeitiger Bewegung der Flüssigkeit gehört.

Es scheint aber ausserdem ein bestimmter Gehalt der Phosphatlösung an freiem Ammoniak nötig zu sein, um das Magnesiahydrat vollständig in Lösung zu halten, sowie der physikalische Vorgang des krystallinischen Ausfallens dabei von Einfluss zu sein. Die Vortheile des Eintröpfelns der Mischung werden ja auch illusorisch in Fällen, bei denen die Lösung nach Zusatz von Magnesiamischung klar bleibt, bis zu dem Zeitpunkte, da eine plötzliche krystallinische Ausscheidung des Niederschlages stattfindet — und dann besonders bei Zusatz eines grösseren Überschusses von Magnesia. Ich habe bei den bisher mitgetheilten Versuchen, wie seiner Zeit bemerkt, die Fällung immer in Lösungen vorgenommen, welche annähernd 2,5 Proc. freies Ammoniak enthielten. Dies

schien mir hauptsächlich aus dem Grunde nötig, um eine Verunreinigung des Niederschlages mit Magnesiahydrat zu vermeiden — besonders bei krystallinischen Niederschlägen.

Spuren von Magnesiahydrat sind jedoch auch bei Einhaltung der oben angegebenen Vorschriften in amorphen $Mg\text{NH}_4\text{PO}_4$ -Niederschlagen fast immer enthalten und durch die Orthophosphateaction des geblühten Niederschlages nachzuweisen, und seien es auch nur die Theilchen, welche selbst beim sorgfältigsten Auswaschen des Niederschlages und Filters mit verdünntem Ammoniak durch die Papierfasern fixirt werden oder in dem Filterrand zurückbleiben, so dass man in diesen Fällen mit Silbernitrat eine Gelbfärbung des getrennt eingeäscherten Filters bekommt, auch wenn die Hauptmasse des geblühten Niederschlages, mit Silberlösung befeuchtet, rein weiss bleibt. Mit dem Gewicht eines solchen Niederschlages verglichen, zeigen andere Niederschläge, welche von Silbernitrat durch die Masse schwach gelblich gefärbt werden, selten eine Gewichtsvermehrung um wenige Zehntel Milligramme. Beträgt die Gewichtsdifferenz 1 bis 2 mg, so geben die Niederschläge mit Silbernitrat schon sehr lebhafte Eigelbfärbung.

Eine solche stärkere Gelbfärbung kann man nie beobachten bei amorphen Niederschlagen, welche durch langsame Ausfällung (Eintröpfeln) in 2,5 procentiger ammoniakalischer (und alkalisfreier) Lösung entstanden sind. Sobald die Magnesiamischung jedoch in eine annähernd neutrale Phosphatlösung eingetragen wird, entsteht der Niederschlag krystallinisch und enthält sehr leicht erhebliche oder zum Mindesten wägbare Mengen von Magnesiahydrat.

Aus diesem Grunde ist bei dem Molybdänverfahren das Auflösen des gelben Niederschlages in Ammoniak von 2,5 Proc. und Fällen mit Magnesiamischung aus dieser Lösung der Vorschrift vorzuziehen, nach welcher die ammoniakalische Lösung des gelben Niederschlages mit Salzsäure annähernd neutralisiert wird.

Ferner: Die Gegenwart von Alkalosalzen in der ammoniakalischen Lösung begünstigt das Mitausfallen von Magnesiahydrat und lassen sich solche Niederschläge auch schwieriger auswaschen. Man erhält aus Lösungen von Monokaliumphosphat oder Mononatriumphosphat sehr leicht $Mg(\text{OH})_2$ -haltige Niederschläge, auch wenn durch sehr langsames Eintröpfeln der Magnesiamischung gefällt wurde und die Flüssigkeit 2,5 Proc. freies Ammoniak, sowie genügende Mengen von Chlorammon enthielt. Die Lösung des Al-

¹⁾ Es ist in No. I u. II ein Fehler zu berichtigen, der bei der abgekürzten Schreibweise unterlaufen; bei den dort angeführten Mengen von Magnesiamischung ist jedesmal für „ $Mg\text{Cl}_2$ “: „krystallisiertes Chlormagnesium“ ($Mg\text{Cl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$) zu setzen.

kaliphosphats ist deshalb für correcte Bestimmungen erst mit Molybdän zu fällen.

Versuch: Von einer Natriumphosphatlösung wurden je 50 cc eingedampft und bei 115° getrocknet.

a) gewogen 0,3042 g	Na ₂ HPO ₄	entspricht	0,2378 g Mg ₂ P ₂ O ₇	Mittel
b) - 0,3045	-	-	0,2380 -	{ 0,2379 g Mg ₂ P ₂ O ₇

Die Rückstände wurden am Bunsenbrenner geglüht.

a) gewogen 0,2847 g	Na ₄ P ₂ O ₇	entspricht	0,2376 g Mg ₂ P ₂ O ₇	Mittel
b) - 0,2846	-	-	0,2375 -	{ 0,2375 g Mg ₂ P ₂ O ₇

Dieselben am Gebläse geglüht.

a) gewogen 0,2839 g	Na ₄ P ₂ O ₇	entspricht	0,2372 g Mg ₂ P ₂ O ₇	Mittel
b) - 0,2841	-	-	0,2374 -	{ 0,2373 g Mg ₂ P ₂ O ₇

Bei der Magnesiasfällung müssten demnach also 0,2373 bis 0,2379 g Mg₂P₂O₇ erhalten werden, im Mittel 0,2376 g Mg₂P₂O₇.

Je 50 cc derselben Phosphatlösung zu folgenden Bestimmungen:

1. Molybdänfällung, ohne Neutralisiren (gelber Niederschlag in 2,5 proc. Ammon gelöst, Fällung mit 30 cc Magnesiamischung = 1,5 g kryst. Chlormagnesium)

0,2374 g Mg ₂ P ₂ O ₇
0,2376 -

(dasselbe mit 50 cc Magnesiamischung = 2,5 g kryst. Chlormagnesium)

0,2376 g Mg ₂ P ₂ O ₇
0,2376 -

Glührückstände mit Silberlösung: weiss.

2. Molybdänfällung, mit Neutralisiren

(ammoniakalische Lösung des gelben Niederschlages mit Salzsäure annähernd neutralisiert, Fällung krystallin., Ammoniakzusatz nach der Fällung, um die Flüssigkeit auf 2,5 proc. Ammon zu bringen)

0,2383 g Mg ₂ P ₂ O ₇	AgNO ₃	: deutlich gelb
0,2377 -	-	: weiss

0,2379 - - : schwach gelbl. (dasselbe mit 50 cc Magnesiamischung — sehr langsam eingetropfelt wie bei den übrigen — Fällung krystallin.).

0,2397 g Mg ₂ P ₂ O ₇
0,2889 -
0,2392 -

Glührückstände mit Silberlösung: eigelb.

3. Molybdänfällung, mit Neutralisiren.

Zusatz von 5 g Chlorammon, Fällung krystallin. 0,2387 g Mg₂P₂O₇

mit Silberlösung: eigelb.

Von derselben Natriumphosphatlösung wurden je 50 cc direct mit Magnesiamischung gefällt.

1. Die Phosphatlösung enthielt 2,5 Proc. freies Ammoniak, (30 cc Magnesiamischung = 1,5 g) Fällung nicht krystallin.,

0,2379 g Mg ₂ P ₂ O ₇
dasselbe, mit Zusatz von 5 g NH ₄ Cl, Fällung nicht deutlich krystallin.

0,2376 g Mg ₂ P ₂ O ₇
Glührückstände mit AgNO ₃ : schwach gelblich.

2. Die Phosphatlösung enthielt kein freies Ammoniak (30 cc Magnesiamischung = 1,5 g) Fällung krystallin.

0,2385 g Mg ₂ P ₂ O ₇	AgNO ₃	: eigelb,
--	-------------------	-----------

dasselbe, mit Zusatz von 5 g NH₄Cl, Fällung krystallin.

0,2379 g Mg₂P₂O₇
mit Silberlösung: gelblich.

3. Die Phosphatlösung enthielt kein freies Ammoniak. Fällung mit 50 cc Magnesiamischung

0,2378 g Mg ₂ P ₂ O ₇	{	Mittel
0,2380 -	-	{ 0,2379 g Mg ₂ P ₂ O ₇

= 2,5 g krystallin. Chlormagnesium krystallin. nach der Fällung Ammoniakzusatz.

0,2405 g Mg₂P₂O₇
mit Silberlösung: tief eigelb,

dasselbe, doppelte Fällung 0,2377 g Mg₂P₂O₇

mit Silberlösung: sehr schwach gelblich.

4. Die Phosphatlösung enthielt 2,5 Proc. Ammoniak. Fällung mit 50 cc Magnesiamischung = 2,5 g kryst. MgCl₂.

0,2388 g Mg ₂ P ₂ O ₇
0,2378 -

Die Citratfällungen²⁾ in derselben Natriumphosphatlösung mit Zusatz von je 10 g Citronensäure auf je 50 cc Phosphatlösung.

1. Fällung mit 30 cc Magnesiamischung

= 1,5 g kryst. Chlormagn. 0,2359 g Mg₂P₂O₇
0,2364 -

Glührückstand mit Silberlösung: schwach gelb, dasselbe, doppelte Fällung 0,2350 g Mg₂P₂O₇

Silberlösung: sehr schwach gelblich.

2. Fällung mit 50 cc Magnesiamischung = 2,5 g kryst. Chlormagnesium

0,2387 g Mg ₂ P ₂ O ₇
0,2392 -

mit Silberlösung: gelb,

dasselbe, doppelte Fällung 0,2356 g Mg₂P₂O₇

mit Silberlösung: sehr schwach gelblich.

Versuch: Eine Ammonphosphatlösung wurde zu analogen Versuchen benutzt: die Molybdänfällungen³⁾ ergaben:

1. ohne Neutralisiren mit 30 cc Maguesiamischung

0,2467 g Mg ₂ P ₂ O ₇
0,2468 -

mit Silberlösung: weiss,

dasselbe, mit 50 cc Magnesiamischung = 2,5 g kryst. Chlormagnesium 0,2467 g Mg₂P₂O₇

0,2469 -
0,2465 -

Silberreaction: weiss.

²⁾ Bei den Citratfällungen wurde die Magnesiamischung nie eingetropfelt, weil die krystallinische Ausscheidung des MgNH₄PO₄ langsam erfolgt, im Gegensatz zu den krystallinischen Niederschlägen bei Abwesenheit von Citrat, die sehr rasch ausfallen.

³⁾ Fällung immer durch langsames Eintröpfeln der Magnesiamischung.

2. mit Neutralisiren, Fällung mit 30 cc Magnesiamischung.

0,2473 g $Mg_2P_2O_7$,
0,2475 -
0,2469 -

dasselbe, mit 50 cc Magnesiamischung

0,2478 g $Mg_2P_2O_7$,
0,2476 -
0,2480 -

Silberreaction der Glührückstände: gelblich bis gelb.

Dieselbe Ammonphosphatlösung wurde durch directen Zusatz von Magnesiamischung gefällt:

1. in neutraler Lösung

0,2478 g $Mg_2P_2O_7$,
mit Silberlösung: schwach gelb;

2. die Lösung wurde auf 2,5 Proc. freies Ammoniak gebracht.

0,2469 g $Mg_2P_2O_7$,
mit Silberlösung: weiss.

Citratfällungen: Zusatz von je 10 g Citronensäure auf 50 cc Ammonphosphatlösung.

1. Lösung vor dem Zusatz der Magnesiamischung schwach ammoniakalisch, Zusatz von 30 cc Magnesiamischung.

0,2451 g $Mg_2P_2O_7$,
0,2450 -
0,2453 -

mit Silberlösung: schwach gelblich.

2. Dasselbe, Zusatz von 50 cc Magnesiamischung.

0,2457 g $Mg_2P_2O_7$,
0,2453 -

mit Silberlösung: gelb,

dasselbe, doppelte Fällung.

0,2447 g $Mg_2P_2O_7$,

Silberlösung: sehr schwach gelblich.

3. Lösung enthielt 2,5 Proc. freies Ammoniak, 30 cc Magnesiamischung.

0,2445 g $Mg_2P_2O_7$,
0,2445 -

mit Silberlösung: sehr schwach gelblich.

4. Lösung enthielt 2,5 Proc. freies Ammoniak, 50 cc Magnesiamischung.

0,2445 g $Mg_2P_2O_7$,

mit Silberlösung: sehr schwach gelblich,

dasselbe, doppelte Fällung

0,2446 g $Mg_2P_2O_7$,

mit Silberlösung: sehr schwach gelblich.

Nach den Ergebnissen dieser Versuche war anzunehmen, dass die Verunreinigung des $Mg NH_4 PO_4$ -Niederschlagens mit Magnesiahydrat bei der Citratfällung am bedeutendsten ist, wenn die Fällung in annähernd neutraler Lösung erfolgt, wie bei den Vorschriften, nach welchen die Fällungsflüssigkeit erst nach dem Magnesiazusatz auf einen Gehalt von 2,5 Proc. freien Ammons gebracht wird, sowie bei Einhaltung der Vorschrift, nach welcher die ammoniakalische Citratlösung zu der sauren Phosphatlösung zugesossen wird (vergl. d. Z. 1889, S. 707), weil dadurch der Ammoniakgehalt in der Fällungsflüssigkeit herabgedrückt wird, und zwar umso mehr, je saurer die Phosphatlösung gewesen ist. Meine diesbezüglichen Versuche

bestätigten diese Vermuthung, führten jedoch gleichzeitig zu der Beobachtung, dass der Ammoniakgehalt der Lösung auf die Mitfällung von Metalloxyden von grossem Einfluss ist. 10 g einer Thomasschlacke wurden mit 50 cc concentrirter Schwefelsäure gekocht, die Lösung auf 500 cc gebracht und je 50 cc = 1 g Substanz bei Gegenwart von 10 g Citronensäure gefällt.

1. Lösung schwach ammoniakalisch, fast neutral.

Zusatz von 40 cc Magnesiamischung (nachträglich die Lösung auf 2,5 Proc. NH_3 gebracht).

0,2732 g $Mg_2P_2O_7$,

0,2738 -

Glührückstand weiss, mit Silberlösung: gelb.

2. Die Fällungsflüssigkeit enthielt 2,5 Proc. freies Ammoniak

0,2770 g $Mg_2P_2O_7$,

0,2756 -

Glührückstand röthlich; mit Silberlösung: weiss mit kleinen hellgelben Flecken.

Trotzdem also die Orthophosphateaction im zweiten Falle eine geringe Mitfällung von Magnesiahydrat angezeigt hatte, war das Gewicht der Niederschläge doch bedeutend höher, und ergaben dieselben, mit Natroncarbonat geschmolzen, eine tiefgrüne Färbung, während die ersteren dieser Reaction entsprechend viel weniger Mangan enthielten.

Es scheinen darnach die neueren Methoden der „Citratfällung“ den Magnesiazusatz in schwach ammoniakalischer Lösung vorzuschreiben, um einer stärkeren Verunreinigung des Niederschlagens mit Metalloxyden zu entgehen, aber dies hat, wie obiger Versuch zeigt, eine Verunreinigung des Niederschlagens mit Magnesiahydrat zur Folge.

Ein gleichlautender Versuch mit der Lösung eines Superphosphates ergab (pro Fällung 50 cc entsprechend 1 g Substanz, je 5 g Citronensäure):

1. schwach ammoniakalische, fast neutrale Fällungsflüssigkeit, Zusatz von 30 cc Magnesiamischung

0,1981 und 0,1980

Glührückstand mit Silberlösung: schwach gelb.

2. Fällungsflüssigkeit enthielt 2,5 Proc. freies Ammoniak.

0,1982 und 0,1986

Orthophosphateaction des Glührückstandes: weiss mit gelblichen Flecken.

Die Unterschiede sind bei diesem Beispiel sehr gering, was auf den niederen Kalkgehalt der Lösung zurückzuführen ist.

Mitfällung von Kalk. Der Kalkgehalt spielt bei allen zu untersuchenden Düngemitteln bez. deren Lösungen die Hauptrolle, sobald es sich um die Ausfällung der Phosphorsäure nach der Citratmethode handelt. Berücksichtigt man, dass der Zusatz von Ammoncitrat dazu dienen soll, die Oxyde des Calciums, Mangans, Eisens und Aluminiums in Lösung zu halten, so muss

man den Minimalzusatz von Ammonicitrat umso höher wählen, je mehr von diesen Oxyden in der Lösung vorhanden sind. Wenn auch immer ein gewisser Überschuss an Ammonicitrat in der Lösung vorhanden sein muss, so ist es doch nicht thunlich, mit diesem Überschuss über eine gewisse Grenze hinauszugehen, weil man dadurch gezwungen wird, den nachfolgenden Zusatz von Magnesiamischung bedeutend zu erhöhen, weil ja auch die zugesetzte Magnesia an der Citratdoppelsalzbildung theilnimmt und dadurch für die Fällung der Phosphorsäure unwirksam wird.

Berechnet man die Menge des Kalkes, die bei Anwendung von je 1 g Substanz in der zu untersuchenden Lösung vorhanden ist, so findet man für Superphosphate mit einem mittleren Gehalte an 10 Proc. wasserlöslicher Phosphorsäure, (entsprechend 100 mg P_2O_5 , 200 mg Monocalciumphosphat) **80 mg CaO** in der wässrigen Lösung, Thomasschlacken mit einem mittleren Gehalte an 50 Proc. Kalk geben beim Aufschliessen mit Salzsäure oder Königswasser **500 mg CaO** in Lösung oder Rohphosphate mit einem mittleren Gehalte an 60 Proc. Kalk **600 mg CaO** in Lösung, während beim Aufschliessen dieser letzteren Substanzen mit Schwefelsäure etwa der zehnte Theil der ursprünglichen Kalkmenge, also **50 bis 600 mg CaO** in Lösung bleiben. Man muss deshalb bei Thomasschlacken und Rohphosphaten einen prinzipiellen Unterschied betreffs des Ammonicitratzusatzes zwischen schwefelsaurer und salzsaurer Lösung machen.

Eine solche Unterscheidung ist auch nöthig zwischen der wässrigen Lösung der Superphosphate und der schwefelsauren Lösung der Thomasschlacken, da bei den letzteren die Salze des Mangans, Eisens und der Thonerde eine weitere Menge von Ammonicitrat beanspruchen.

Superphosphat No. 1.

		Fehler
Molybdän	0,0665 — 0,0659 — 0,0662, Mittel 0,0662	0
Citrat 30 cc Magnesiamischung		— 1,6 mg

doppelte Fällung: 0,0646

Citrat		
15 cc Magnesiamischung	0,0652 — 0,0656 — 0,0647, Mittel 0,0652	— 1,0 mg
Citrat		— 0,1 mg

30 cc Magnesiamischung 0,0659 — 0,0663, Mittel 0,0661

Superphosphat No. 2.

		Fehler
Molybdän	0,1034 — 0,1037, Mittel 0,1036	0
Citrat 30 cc Magnesiamischung		— 2,0 mg
doppelte Fällung: 0,1016		
Citrat		— 0,7 mg
15 cc Magnesia	0,1019 — 0,1039, Mittel 0,1029	
Citrat		— 0,4 mg
30 cc Magnesiamischung	0,1032	

Die Annahme der Mitfällung des Kalkes als Calciumammonphosphat als richtig vorausgesetzt, würde ein Gehalt des Niederschlages an je 3,5 mg CaO einem dadurch bedingten Fehler von ± 1 mg $Mg_2P_2O_7$ entsprechen. Dies stimmt mit den thatssächlichen Verhältnissen überein.

Versuch:

1. 50 cc einer Ammonphosphatlösung gaben beim Zusatz von 100 mg CaO und 5 g Citronensäure in schwach ammoniakalischer Lösung, (etwa 1% freies NH_3) mit 30 cc Magnesiamischung 0,1723 g $Mg_2P_2O_7$.

2. Die Fällungsflüssigkeit enthielt 2,5 Proc. freies Ammoniak 0,1734 g $Mg_2P_2O_7$.

Die Differenz der beiden Bestimmungen beträgt 1,1 mg.

Fällung 1 enthielt 3,2 mg CaO^4)
2 - - 6,8 - -

3. 50 cc derselben Ammonphosphatlösung gaben beim Zusatz von 250 mg CaO und 10 g Citronensäure, (Fällungsflüssigkeit enthielt 2,5 Proc. freies Ammoniak, 40 cc Magnesia) 0,1736 g $Mg_2P_2O_7$.

Der Niederschlag enthielt 7,2 mg CaO. Ag NO_3 reaction der Niederschläge 1, 2 und 3: eben bemerkbar

4. 50 cc derselben Ammonphosphatlösung. Zusatz von 300 mg CaO und 10 g Citronensäure. Fällungsflüssigkeit enthielt 2,5 Proc. freies Ammoniak, 40 cc Magnesia.

0,1748 g $Mg_2P_2O_7$

Der Niederschlag enthielt 7,4 mg CaO. Die Silberreaction zeigte stärkere Mitfällung von Magnesiahydrat.

⁴⁾ Bei den Kalkbestimmungen wurde immer 3 malige Fällung in essigsaurer Lösung vorgenommen.

Versuch: Es wurde die wasserlösliche Phosphorsäure in Superphosphaten nach der Molybdänmethode bestimmt, und gleichzeitig in denselben Lösungen directe Fällungen bei Gegenwart von je 5 g Citronensäure vorgenommen.

Je 50 cc Lösung entsprechen 0,5 g Substanz.

Superphosphat No. 3.			
Molybdän 0,0748 — 0,0748, Mittel 0,0748			0
Citrat 30 cc Magnesiamischung			
doppelte Fällung: 0,0728			— 2,0 mg
Citrat			
15 cc Magnesiamischung 0,0731 — 0,0726 — 0,0728, Mittel 0,0728			— 2,0 mg
Citrat			
30 cc Magnesiamischung 0,0740			— 0,8 mg

Die Citratfällungen waren also bei Anwendung von 15 cc Magnesiamischung auf je 5 g Citronensäure nicht vollständig, die Differenz zwischen den Fällungen bei Gegenwart von 30 cc Magnesiamixtur und den Doppelfällungen beträgt im Mittel 1,4 mg, was einem Gehalt der ursprünglichen Niederschläge an 5 mg CaO entspräche; gefunden wurden in den Niederschlägen blos 2,5 mg bis 4 mg CaO. (Entsprechend einer Differenz von 0,3 bis 0,7 mg = Versuchsfehler und Mitsfällung von Magnesia.)

Versuch: Von der wässrigen Lösung eines Superphosphates wurden je 50 cc entsprechend 1 g Substanz bei Gegenwart von 5 g Citronensäure mit 30 cc Magnesiamischung gefällt, im Niederschlage wurde das CaO, im Filtrat die P_2O_5 bestimmt.

Molybdänfällung	0,2173	{	Mittel 0,2174
	0,2176		
Citratfällung	0,2170		
	0,2170		

Der Niederschlag enthielt 4,3 mg CaO. Aus dem Filtrat wurde gefällt: 1,3 mg $Mg_2P_2O_7$.

Es sprechen auch die Resultate dieses Versuches für die Annahme, dass aus wässrigen Superphosphatlösungen nur Calciumammonophosphat als Verunreinigung des Niederschläges auftritt, denn bei der Citratfällung wurden 1,3 mg $Mg_2P_2O_7$ nicht gefällt, dieselbe hätte also

$0,2174 - 0,0013 = 0,2161$ g $Mg_2P_2O_7$ ergeben müssen, wenn kein CaO mitgefällt worden wäre, die Mitsfällung als CaO gedacht, ergäbe

$0,2161 + 0,0043 = 0,2204$ g $Mg_2P_2O_7$, die Mitsfällung als $CaNH_4PO_4$ gedacht, ergäbe $0,2161 + 0,0013 = 0,2174$ g $Mg_2P_2O_7$.

Versuch: Ein Beauval-Phosphat (Somme) wurde zu einer weiteren Versuchsreihe benutzt, 5 g Phosphat mit Salpetersalzsäure aufgeschlossen, der trockne Rückstand wiederholt mit Salzsäure befeuchtet, die Kieselsäure abgeschieden und je 50 cc Lösung entsprechend $\frac{1}{2}$ g Substanz für jede Fällung verwendet.

1. Molybdänfällung	0,2709	{	g $Mg_2P_2O_7$
	0,2712		
			Magnesia- mischung $Mg_2P_2O_7$
2. Citratfällung 8 g Citronensäure,	40 cc	0,2756 g	
3. - 9 -	40	0,2740	
3 a. - 9 -	50	0,2742	
4. - 10 -	40	0,2728	
4 a. - 10 -	50	0,2728	
5. - 15 -	60	0,2710	

Reaction mit Silberlösung: schwach gelblich.

6. 20 g Citronensäure 80 cc Magnesiamischung			
0,2727 g $Mg_2P_2O_7$			
Reaction mit Silberlösung: gelb.			
Die Kalkbestimmung in 5 ergab 4,1 mg CaO			
6 - 6,2			

Das höhere Resultat von 6 ist zum grossen Theil auf mitgefälltes Magnesiahydrat zu setzen. Es ist also auch hier im Niederschlage ausser

$MgNH_4PO_4$ nur $CaNH_4PO_4$ anzunehmen und bewegt sich der hierdurch bewirkte Fehler bei reichlichem Zusatz von Citronensäure in ziemlich engen Grenzen.

Versuch: Lahmphosphorit wurde in derselben Weise zum Versuche benutzt. Je 50 cc = 0,5 g Substanz.

Phosphorit No. 1.	
Molybdän	0,2462
	0,2464

Citratfällung, 10 g Citronensäure	
30 cc Magnesiamischung	0,2474.

Phosphorit No. 2.	
Molybdän	0,2272
	0,2272

Citratfällung	
Wie oben	0,2286

Phosphorit No. 3.	
Molybdän	0,1744
	0,1742

Citratfällung	
Wie oben	0,1760

Die Citratfällungen enthielten 3,4 mg, 3,7 mg und 4,7 mg CaO, waren frei von Eisenoxyd und Thonerde und enthielten Spuren von Mangan. Filtrate ergaben mit Magnesiamischung geringe Nachfällungen.

Ein anderes Phosphoritmuster in derselben Weise jedoch ohne Abscheidung der Kieselsäure untersucht, ergab

Molybdän	0,2194 g	Mg P_2O_7
	0,2196 g	-

Citratfällung		Fehler
10 g Citronens.	30 cc Magnesiamisch.	0,1982 — 21,3 mg
Wie voriges	40 cc Magnesiamisch.	0,2228 + 3,3 -
-	50 -	0,2220 + 2,5 -

Citratfällung, 8 g Citronensäure	
40 cc Magnesiamischung	0,2216 + 2,1 -

Der Kalkgehalt des Niederschläges betrug bei der letzten Fällung 8,5 mg CaO, weitere Verunreinigungen wurden nicht nachgewiesen.

Versuch: Ein Malogne-Phosphat (belgisch) in derselben Weise wie voriges untersucht, ergab

Molybdän	0,1742	{	Mittel 0,1740
	0,1738		

Citratfällung, 10 g Citronensäure	Fehler
30 cc Magnesiamisch.	0,1740 \pm 0
Wie voriges 40 cc Magnesiamisch.	0,1748 \pm 0,8 mg
50	0,1746 \pm 0,6
Citratfällung, 8 g Citronensäure	
40 cc Magnesiamisch.	0,1740 \pm 0
Die Kalkbestimmung in einem Niederschlage	
ergab 7,3 mg CaO.	

Verschiedene wässrige Lösungen von Superphosphaten zeigten nach Zusatz von Ammoniumcitrat freiwillige, krystallinische Ausscheidungen, noch ehe Magnesiamischung zugesetzt war, und dies besonders bei niedriger Temperatur der Flüssigkeit oft wenige Minuten nach dem Zusatz der ammoniakalischen Citratlösung. Eine solche Fällung filtrirt und mit Ammoniak von 2,5 Proc. ausgewaschen, gab nach dem Glühen 0,0808 g Rückstand und einen Kalkgehalt des letzteren von 11,3 mg, bei Anwesenheit grösserer Mengen von Magnesia.

Der Grund der freiwilligen Fällung aus der citrathaltenden Lösung ist also in einem Magnesiagehalt der Untersuchungs-Substanz, sowie deren wässriger Lösung zu suchen. Es ist jedoch hierbei anzunehmen, dass der absolute Kalkgehalt des Niederschlags unter diesen Umständen bedeutend höher ist, als er bei der gewöhnlichen Fällung mit Überschuss von Magnesialösung gewesen wäre.

Da die Abscheidung des Magnesiaammoniumphosphates beim Abkühlen leichter zu erfolgen schien, versuchte ich bei vollständiger Abwesenheit von Magnesiasalzen in der mit Ammoniumcitrat versetzten, Kalk und Phosphorsäure enthaltenden Lösung durch Abkühlen solche krystallinische Ausscheidungen zu erhalten.

Es wurden

1. 50 cc Ammoniumphosphatlösung (enthaltend 158 mg P_2O_5) mit 500 mg CaO und 10 g Citronensäure,
2. 50 cc Ammoniumphosphatlösung mit 250 mg CaO, 250 mg Fe_2O_3 und 10 g Citronensäure,
3. 50 cc Ammoniumphosphatlösung mit 500 mg CaO, 250 mg Fe_2O_3 und 10 g Citronensäure in ammoniakalischer Lösung (2,5 Proc. freies Ammoniak enthaltend, Gesamtvolume der Lösung etwa 200 cc) mehrere Tage stark abgekühlt (-5° bis $+5^\circ$) in bedeckten Bechergläsern stehen gelassen.

No. 2 und 3 zeigten ziemlich starke Ausscheidungen von wasserhellen, körnigen, gut ausgebildeten Krystallen; dieselben wurden gesammelt und mit kaltem Wasser gut abgewaschen. Die qualitative Prüfung ergab starke Reactionen von Ammoniak, Kalk und Phosphorsäure, keine Eisenreaction. Beim Glühen ging die Substanz rasch ohne Bräunung oder Schwärzung in eine weisse krystalline Masse über.

Ein Theil der Krystalle wurde in der Platinenschale bei 100° getrocknet und wog

0,1592 g;

nach zehnständigem Nachtrocknen war das Gewicht

unverändert, am Gebläse geglüht, war das Gewicht des Rückstandes

0,1213 g.

Der Rückstand wurde in der bedeckten Platinenschale mit Na_2CO_3 geschmolzen, die Schmelze in Säure gelöst und mit Molybdän gefällt; es wurde gewogen

0,1055 g $Mg_2P_2O_7$.

Das Filtrat der Molybdänfällung wurde ammoniakalisch gemacht und mit oxalsaurem Ammon der Kalk gefällt, die Kalkfällung wurde in essigsaurer Lösung noch zweimal wiederholt,

gewogen: 0,0532 g CaO.

Auf 0,0532 g CaO kommen also 0,0675 g P_2O_5 oder auf 1 Mol. CaO genau 2 Mol. P_2O_5 .

Die Summe von 0,0532 g CaO und 0,0675 g P_2O_5 gibt 0,1207 g der Verbindung, was mit der gewogenen Menge 0,1213 g ebenfalls ziemlich genau übereinstimmt. Daraus folgt, dass der gebrühte Rückstand reines Calciumammoniumphosphat gewesen war.

Daraus rechnet sich für $Ca(NH_4)_2PO_4$ 0,1456 g, während die bei 100° getrocknete Probe 0,1592 g wog, die Gewichtsdifferenz würde ungefähr $1\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser entsprechen.

Die quantitative Bestimmung des Ammoniaks war verunglückt und unterblieb eine Wiederholung derselben wegen Mangels an Material.

Dieser letzte, wenngleich unvollständige Versuch bestätigt also die Annahme, dass bei den Bedingungen, unter welchen die Citratfällung stattfindet, der Kalk am leichtesten als Calciumammoniumphosphat ausgefällt werden kann.

Mitfällung von Mangan. Die Schwerlöslichkeit des Manganammoniumphosphats in Wasser und verdünntem Ammoniak wurde schon von Gibbs (vgl. Z. anal. 1868 S. 101) zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Mangans als Pyrophosphat benutzt, wenn auch mit zweifelhaftem Erfolge (vergl. Fresenius, quantitative Analyse. 6. Aufl. S. 259). Die Fällung des Manganammoniumphosphats in ammoniakalischer Lösung kann nie vollständig erreicht werden, doch scheint die Möglichkeit geboten, dass bei einem höheren Gehalt der Untersuchungslösung an Mangan-salzen durch das ausgefällte Magnesiumammoniumphosphat eine solche Menge der Manganverbindung mit niedrigeren wird, welche das Resultat wesentlich beeinflusst.

Bei Zusatz von geringer Menge reinen Mangan-salzes zu Ammoniumphosphatlösung war allerdings keine Gewichtsvermehrung des Magnesianiederschlags der Citratfällung beobachtet worden (d. Z. 1890 S. 23); die gebrühten Niederschläge zeigten jedoch starke Manganreaction. Die aus einem $Mg(NH_4)_2PO_4$ -Niederschlag abgeschiedene Kieselsäure (d. Z. S. 25) enthielt sogar Mangan⁵⁾. Es wurde

⁵⁾ was natürlich auf eine fehlerhafte Kieselsäureabscheidung (zu starkes Erhitzen) zurückzuführen ist.

daher der Versuch gemacht, aus Lösungen, welche mehr oder weniger Kieselsäure und Mangan enthielten, die Phosphorsäure nach der Citratmethode zu fällen und den Mangan gehalt des Niederschlages zu bestimmen.

Die Manganbestimmung geschah in der Weise, dass die salpetersaure Lösung des Niederschlages mit Molybdän gefällt und das ammoniakalisch gemachte (etwaige Ammoniakfällung wurde vorher abfiltrirt), mit etwas Schwefelammon versetzte Filtrat längere Zeit im verschlossenen Kolben digerirt wurde. Der gesammelte, noch unreine Schwefelmanganniederschlag wurde wieder gelöst und die Fällung des Schwefelmangans zweimal wiederholt. Die salzaure Lösung einer Thomasschlacke ergab auf diese Weise 7,3 mg MnS, die schwefelsaure Lösung 4,8 mg MnS, was der Differenz der Molekulargewichte von $Mn_2P_2O_7$ und $Mg_2P_2O_7$ entsprechend einen Plusfehler des Niederschlages von 2,6 mg bez. 1,7 mg bedingt.

Verschiedene schwefelsaure Lösungen von Thomasschlacken zeigten vor dem Zusatz von Magnesiamischung starke krystallinische Ausscheidungen besonders beim Abkühlen: ein solcher Niederschlag, auf obige Weise untersucht, ergab sogar 19,6 mg Schwefelmangan, welche bei Annahme der Mitsfällung als Manganammonphosphat den Niederschlag um 7 mg erhöhen mussten. Dies veranlasste die Analyse eines solchen Niederschlages.

10 g Thomasschlacke wurden mit 50 cc concentrirter Schwefelsäure aufgeschlossen; je 50 cc Lösung entsprechend 1 g Substanz mit 10 g Citronensäure in ammoniakalischer Lösung (2,5 Proc. freies Ammoniak) wenige Minuten bei etwa $+10^\circ$ digerirt (durch mechanisches Rührwerk).

Der entstandene Niederschlag filtrirt, mit Ammoniak von 2,5 Proc. gewaschen und geglüht, wog:

a. 0,1165 g
b. 0,1168 g

und enthielt 0,0086 g CaO, 0,0236 g MgO, 0,0158 g MnO.

Die Phosphorsäurebestimmung ergab⁶⁾

a. 0,1045 g $Mg_2P_2O_7$
b. 0,1051 g $Mg_2P_2O_7$.

Nimmt man den geglühten Niederschlag als ein Gemenge der Pyrophosphate an, so rechnet sich aus obigem:

0,0195 g $Ca_2P_2O_7$
0,0317 g $Mn_2P_2O_7$
0,0655 g $Mg_2P_2O_7$

Summe 0,1167 g

was mit der gewogenen Menge des geglühten Niederschlages genau übereinstimmt. Die äquivalenten Mengen von Magnesia für Kalk und Mangan substituiert, gibt

0,0171
0,0248
0,0655

Summe 0,1074 g $Mg_2P_2O_7$

⁶⁾ Qualitative Reactionen solcher Niederschläge ergaben dieselben meist eisenfrei, immer frei von Schwefelsäure, sämtliche Niederschläge enthielten dagegen etwas Kieselsäure.

was mit der gefundenen Mengen $Mg_2P_2O_7$ der Phosphorsäurebestimmung ebenfalls annähernd übereinstimmt.

Durch einen solchen Gehalt des $MgNH_4PO_4$ -Niederschlages an Mangan und Kalk würde das Resultat der Phosphorsäurebestimmung also um etwa 10 mg zu hoch werden.

Es ist jedenfalls richtig, wenn man auch diese freiwillige krystallinische Ausscheidung aus der Lösung vor dem Zusatz von Magnesiamischung auf das Vorhandensein von Magnesia in der Probe bez. deren Lösung deutet, doch scheint der Magnesia gehalt nur den Anstoß zur Ausfällung zu geben, welche bei grossem Überschuss von Phosphorsäure in der Lösung Kalk und Mangan als Phosphate in reichlicher Menge enthält.

Man darf also eine solche vorzeitige Fällung nie als durch den Magnesia gehalt der Lösung hervorgerufene Ausfällung von $MgNH_4PO_4$ ansprechen und die Fällung durch Zusatz von Magnesiamischung vollen- den, weil man sonst Gefahr läuft, das Resultat der Bestimmung um einige Milligramme höher zu erhalten.

Um zu versuchen, ob stärkeres Abkühlen der Lösung überhaupt, auch bei grösserem Überschuss an Magnesiamischung, eine stärkere Verunreinigung des Niederschlages mit Metalloxyden zur Folge hat, wurden mehrere Fällungen in Lösungen von gleichem Ammoniakgehalte und unter sonst gleichen Umständen bei verschiedenen Temperaturen gemacht. Die Resultate waren bei $+5^\circ$ und $+25^\circ$ dieselben. Es scheint also nur das Abkühlen der Lösungen vor dem Magnesia zusatz und eine dadurch bedingte vorzeitige Ausfällung die Gefahr einer grösseren Verunreinigung des Niederschlages zur Folge zu haben. Mehrere mit Ammoniumcitratlösung vermischt Thomasschlackenlösungen vor dem Magnesia zusatz unter Abkühlen digerirt, ergaben sämmtlich krystallinische Ausscheidungen und zwar eigenthümlicherweise für jede Lösung ziemlich übereinstimmende Mengen. Dieselben betragen z. B. bei Thomasschlacke No. 1: 0,0965 g und 0,0968 g bei Thomasschlacke No. 2:

0,1637 g bei Gegenwart von 10,5 g Citronensäure
0,1642 g - - - 10,0 g -
0,1692 g - - - 9,5 g -

Auch diese Niederschläge zeigten durchgängig bei der qualitativen Prüfung neben reichlichen Mengen von Kalk und Mangan nur Spuren von Eisen oder gänzliche Abwesenheit desselben.

Mitfällung von Eisenoxyd. Einen sonderbaren Widerspruch findet man in den bisherigen Veröffentlichungen über die Citratmethode bezüglich der Verunreinigung der

Niederschläge durch Eisen. Einerseits wurde die Citratmethode gerade für die Bestimmung des Phosphors in Eisen vorgeschlagen, andererseits hauptsächlich das Eisen als die Niederschläge verunreinigend betrachtet. Reis findet in den Citratniederschlägen aus salzsaurer Thomasschlackenlösung im Mittel 7 mg Eisenoxyd und kein Mangan.

Die Klärung solcher Widersprüche hat meines Erachtens allgemeineres Interesse, als blos dasjenige der „Citratmethode“. Ich muss nach dem bisher Angeführten der Meinung sein, dass die Citratdoppelsalze des Eisens sich durch grosse Löslichkeit auszeichnen, dass die Spuren von Eisen der meisten Citratniederschläge überhaupt nur auf mechanische Einschlüsse der kristallinen Niederschläge oder Fixation in den Papierfasern zurückzuführen sind. Ich konnte in vielen Fällen in den Citratniederschlägen von Thomasschlacken nur eine schwache Rhodanreaction bekommen, manchmal blieb auch diese vollständig aus. Selbst bei ganz exorbitant gesteigertem Gehalt der Lösung durch Zusatz von Eisensalzen erhielt ich bei der gewichtsanalytischen Bestimmung des Eisens in einem Niederschlag blos 1,8 mg Fe_2O_3 .

Versuch: Die freiwillige Fällung aus einer Thomasschlackenlösung vor dem Zusatz von Magnesiamischung, welche sich voraussichtlich reicher an Eisen zeigen musste, als eine gewöhnliche Citratfällung, wurde in der oben angegebenen Weise untersucht.

Gewicht des geglühten Niederschlags 0,1692 g (bei Gegenwart von 9,5 g Citronensäure pro 1 g Substanz) Schmelze mit Na_2CO_3 in Salpetersäure gelöst, Molybdänfällung 0,1597 g $Mg_2P_2O_7$.

Filtrat der Molybdänfällung mit überschüssigem Ammoniak gefällt, Niederschlag in HCl gelöst, Fällung mit NH_3 wiederholt.

0,0024 g Fe_2O_3 (+ Al_2O_3 + Mn_3O_4) mit Na_2CO_3 geschmolzen grün, enthielt also noch Mangan. Der Kalkgehalt des Gesamtniederschlags betrug 5,4 mg.

Versuch: Zu 50 cc einer schwefelsauren Thomasschlackenlösung (entsprechend 1 g Substanz), wurden 500 mg Fe_2O_3 in salzsaurer Lösung zugesetzt, hierauf 10 g Citronensäure und zu der auf 2,5 Proc. freien Ammons gebrachten Lösung 40 cc Magnesiamischung; nach kräftigem Rühren und 16 stündigem Stehen filtrirt.

a) 0,1515 g $Mg_2P_2O_7$, aus 50 cc derselben Lösung ohne Eisenchloridzusatz in gleicher Weise erhalten

b) 0,1528 g $Mg_2P_2O_7$.

Beide Niederschläge wurden mit Natroncarbonat geschmolzen. In a wurde der Eisengehalt bestimmt

0,0018 g Fe_2O_3 (+ Al_2O_3)

b) gab eben erkennbare Rhodanreaction und mit Ammoniak keine Fällung von Eisenoxydhydrat.

Fünf Citratniederschläge aus Thomasschlackenlösungen auf gleiche Weise untersucht gaben so

geringe Eisenoxydhydratniederschläge, dass der reichlichste Niederschlag bei der Wägung 0,0009 g Fe_2O_3 (+ Al_2O_3) ergab.

Mitfällung von Thonerde. Die Bestimmung oder auch nur der qualitative Nachweis von sehr geringen Mengen von Thonerde ist so schwierig, dass sie bei der Prüfung der Phosphatniederschläge auf Al_2O_3 ein unsicheres Resultat ergeben musste, wie aus den oben angeführten Eisenoxydhydratfällungen ersichtlich ist.

Es genügt für vorliegenden Zweck auch vollkommen, nachgewiesen zu haben, dass sich bei den Citratfällungen Eisenoxyd und Thonerde einander ähnlich verhalten. Es wurden Phosphatlösungen mit hohem Thonerdegehalt untersucht und dabei nur die schon erwähnte Thatsache bestätigt gefunden, dass Gegenwart von Thonerdesalzen die Ausfällung sehr bedeutend verzögert.

Versuch: Die schwefelsaure Lösung einer Thomasschlacke (mit blos 9,86 Proc. P_2O_5 , dagegen 18,52 Proc. Fe_2O_3 + Al_2O_3) ergab nach der Molybdänfällung:

0,1537 g	$Mg_2P_2O_7$
0,1541	-
0,1542	-

je 50 cc derselben Lösung bei Gegenwart von 10 g Citronensäure (Gesamtflüssigkeit 2,5 Proc. freies Ammon enthaltend) ergab bei der Fällung mit 40 cc Magnesiamischung (Niederschläge geschüttelt und nach 16 Stunden filtrirt):

0,1440 g	$Mg_2P_2O_7$
0,1444	-
0,1449	-
0,1479	-
0,1487	-
0,1492	-
0,1517	-
0,1536	-
0,1544	-

Eine andere thonerdereiche Thomasschlacke gab nach der Molybdänfällung:

0,1458 g	$Mg_2P_2O_7$
0,1460	-

Die Citratfällung, wie oben ausgeführt, ergab:

0,1487 g	$Mg_2P_2O_7$
0,1493	-
0,1516	-
0,1444	-

Versuch: Eine Ammonphosphatlösung wurde mit 50 cc einer möglichst concentrirten klaren Lösung von schwefelsaurer Thonerde (von unbekanntem Gehalt) versetzt und bei Gegenwart von 10 g Citronensäure mit 40 cc Magnesiamischung gefällt. (Filtration nach 24 Stunden.)

Die Niederschläge mit Natroncarbonat geschmolzen, mit Molybdänäsäure von der Phosphorsäure befreit, Molybdänfiltrat mit geringem Ammoniaküberschuss aufgekocht.

Die geringe weissliche flockige Fällung am Filter gesammelt, geglüht, wog:

0,0009 g.

Nach dem Schmelzen des Glührückstandes mit $K_2 SO_4$ war durch Ammoniak keine Fällung mehr zu erhalten.

Die Bestimmung der Metalloxyde in den $Mg NH_4 PO_4$ -Niederschlägen und besonders die Bestimmung von Eisenoxyd und Thonerde wurden hauptsächlich in der schwefelsauren Lösung der Phosphate vorgenommen aus dem Grunde, weil die Gegenwart von Kieselsäure in schwefelsauren Lösungen eine Verunreinigung des Niederschlags durch Salze am wenigsten beeinflussen konnte und die gefundenen Mengen der Metalloxyde dadurch voraussichtlich am geringsten waren.

Beleg: Eine Thomasschelacke (mit 8,44 Proc. $Si O_2$) mit Salzsäure (ohne längeres Kochen) aufgeschlossen, 50 cc der Lösung, entsprechend 0,5 g Substanz mit Ammonicitrat (10 g Citronensäure) und Ammoniak versetzt, der gallertig ausschende Niederschlag filtrirt, mit Ammoniak gewaschen und geäthert, wog:

0,0430 g
und 0,0440 g

was einem Kieselsäuregehalt der Substanz von 8,60 und 8,80 entsprechen würde.

Die geätherten Niederschläge enthielten jedoch reichlich Mangan und Eisen. Es hatte also die durch Ammoniak ausgeschiedene Kieselsäure Salze dieser Metalle eingeschlossen. Aus derselben Lösung wurde bei Gegenwart von Ammonicitrat aus schwach ammoniakalischer Flüssigkeit mit Magnesia die $P_2 O_5$ gefällt, nachträglich Ammoniak zugesetzt (bis 2,5 Proc.) und der Niederschlag am Filter mit sehr verdünnter Salzsäure gelöst; es blieben 0,0122 g $Si O_2$ zurück.

Aus dem Filtrate wurde noch eine kieselsäurehaltige $Mg NH_4 PO_4$ -Fällung erhalten.

Bei sämmtlichen bisherigen Versuchen waren die Bestimmungen der verunreinigenden Metalloxyde in solchen $Mg NH_4 PO_4$ -Niederschlägen ausgeführt, welche bei Gegenwart eines erheblichen Überschusses von Ammonicitrat erhalten wurden. Es ist also damit nachgewiesen, dass bei den Citrattfällungen nach solchen Vorschriften Eisenoxyd und Thonerde in sehr geringer Menge mitausfallen, Kalk und Mangan das Resultat wesentlich erhöhen können. Beim Arbeiten nach anderen Vorschriften, mit einem geringen Citronensäurezusatz können die Niederschläge eher mehr als weniger verunreinigt sein und mag es dann auch wohl möglich sein, dass Eisenoxyd und Thonerde als Phosphate in grösserer Menge ausfallen. Jedenfalls bleiben sie diesfalls auch bei doppelter Fällung als Verunreinigungen im Niederschlage (vergl. Grupe-Tollens) sowie ein Theil der Kieselsäure.

Die Abscheidung des Kalkes mit Oxalaten kann nur bei mangelfreien Lösungen einen Erfolg versprechen; dabei ist die durch die Gegenwart von Thonerdesalzen verzögerte Ausfällung zu berücksichtigen und außerdem ein der Menge des zugesetzten Oxalates entsprechender Überschuss von Magnesiamischung bei der Fällung zu verwenden.

Versuch: 5 g eines Somme-Phosphates wurden mit 20 cc Salzsäure (1,12 spec. Gew.) aufgekocht, 50 cc einer concentrirten Lösung von neutralem Kaliumoxalat zugefügt (entsprechend 15 g $K_2 C_2 O_4$) und schliesslich auf 500 cc aufgefüllt.

Je 50 cc des Filtrates (entsprechend 0,5 g Substanz) wurden zur Molybdänfällung eingedampft und eingäschert und ergaben:

0,2524 g $Mg_2 P_2 O_7$
0,2528 -

Die Citrattfällungen in Flüssigkeiten von 2,5 Proc. freien NH_3 mit je 25 cc Magnesiamischung und Zusatz von:

	Citronensäure	$Mg_2 P_2 O_7$
1.	0,5 g	0,2587 g 0,2551 -
2.	1 -	0,2529 - 0,2518 -
3.	2 -	0,2508 - 0,2507 -
4.	3 -	0,2494 - 0,2493 -
5.	4 -	0,2475 - 0,2476 -
6.	5 -	0,2462 - 0,2455 -

Bei höherem Zusatz von Magnesiamischung war die Mitfällung von Magnesiahydrat sehr bedeutend.

Die Abscheidung des Kalkes gewährt also bei der Citratmethode schon deshalb keinen Vortheil, weil dadurch keine grössere Sicherheit der Methode erreicht werden kann. Sind außer Kalk keine anderen Metalloxyde zugegen, so kann durch genügenden Zusatz von Ammonicitrat die Mitfällung von Kalk auf einem bestimmten Mass erhalten werden. Sind außer dem Kalk andere Metalloxyde zugegen, so muss auch nach der Abscheidung des Kalkes ein entsprechender Überschuss von Ammonicitrat und ein dementsprechender Überschuss von Magnesiamischung zugesetzt werden.

Dass ein Überschuss von Magnesiamischung bei der Citratmethode keine stärkere Verunreinigung des Niederschlags mit Magnesiahydrat verursacht, sobald man in genügend ammoniakalischer Flüssigkeit (2,5 Proc. NH_3) fällt, möge noch folgendes Beispiel bestätigen.

Von der schwefelsauren Lösung einer Thomasschelacke wurden je 50 cc entsprechend 1 g Substanz, bei Gegenwart von je 10 g Citronensäure gefällt. Filtration nach 16 Stunden.

Magnesiamicshung	Mg, P, O ₇
20 cc	0,2466 g
25 cc	0,2477
30 cc	0,2483
40 cc	0,2522
60 cc	0,2512
80 cc	0,2516

Orthophosphatreaction mit Silberlösung sehr gering.

In den meisten Fällen dürfte bei der Untersuchung der schwefelsauren Lösung von Thomasschlacken wohl ein Zusatz von 40 cc Magnesiamicshung genügen (bei Gegenwart von etwa 6 g H₂SO₄ als Sulfat und 10 g Citronensäure als Citrat).

Die von K. Müller für die Analyse von Thomasschlacken angegebene Vorschrift ist nach obigen Ausführungen unzweifelhaft die beste der bisherigen Abänderungen der Citratmethode betreffs ihrer Prinzipien, der Anwendung grosser Substanzmengen für eine Fällung und der Anwendung eines bedeutenden Überschusses von Ammoniumcitrat, jedoch scheint auch dabei noch die Menge der verunreinigenden Mitsfällungen auch aus schwefelsaurer Lösung von so vielen Umständen abhängig zu sein, dass die Methode bei Substanzen von wechselnder Zusammensetzung immerhin Abweichungen von dem richtigen Resultate erwarten lässt, deren Grösse sich der Schätzung entzieht. Da jedoch der erzielte Niederschlag ein Gemenge der Metallammoniumphosphate mit etwas Kieselsäure darstellt, so könnte in der Fabriks-Controle ebenso gut die Titirung des Ammoniaks oder der Phosphorsäure des Niederschlages eine Rolle spielen mit Berücksichtigung einer mittleren Correction für die ungefällt bleibende Phosphorsäure.

Für die rasche Analyse der Superphosphate ist die directe Fällung bei Gegenwart von Ammoniumcitrat jedenfalls am ehesten geeignet, und besonders der Märcker'sche Vorschlag, eine 10 Proc. Citronensäure enthaltende ammoniakalische Citratlösung zu verwenden, sehr bequem und auch am richtigsten, weil die Fällung dann in stärker ammoniakalischer Lösung erfolgt und eine Verunreinigung des Niederschlages mit Magnesiahydrat am wenigsten zu befürchten ist.

Im Folgenden gebe ich eine Gegenüberstellung einiger nach der Molybdänmethode und nach der Citratmethode erhaltenen Resultate.

IV.

Die von mir ausgeführten Molybdänfällungen wurden durch Digestion der Untersuchungslösung mit grossem Überschuss von

Ammoniumnitrat - Molybdänlösung¹⁾ bei etwa 60° erhalten. Die Molybdäniederschläge wurden bei Gegenwart von Kieselsäure in der Lösung mit Wasser ausgewaschen²⁾. Das kiesel-molybdänsaure Ammon³⁾ zeigte sich bei 60° ausgefällt leicht in Wasser löslich und war das Verschwinden der intensiv gelben Färbung der Lösung desselben ein Indicator für genügendes Auswaschen. Der gelbe Molybdäniederschlag wurde in Ammoniak von 2,5 Proc. gelöst und aus dieser Lösung mit Magnesia gefällt.

Bezüglich des Aufschliessens der Substanz mit Säure möchte ich hier noch einschalten, dass ich das Aufschliessen der Thomasschlacken mit Salzsäure oder Schwefelsäure dem Lösen der Substanz bei Abscheidung der Kieselsäure nicht für vollkommen gleichwertig halte⁴⁾. Besonders bei längerem Kochen mit nicht zu stark verdünnter Salzsäure zeigte sich die gallertig ausgeschiedene Kieselsäure derart mit der hochconcentrirten Phosphatlösung durchtränkt, dass selbst oftmaliges Auskochen derselben mit Wasser und verdünnter Salpetersäure nicht sämmtliche Phosphorsäure in Lösung zu bringen vermochte. Das Gewicht des erhaltenen Magnesiapyrophosphates war in einigen Fällen constant um 2 bis 3 mg niedriger bei der Salzsäure-Aufschliessung als nach Abscheidung der Kieselsäure. Aber auch die schwefelsaure Lösung gab im Vergleich zur Lösung, aus der die Kieselsäure abgeschieden war, nicht das Mehr, welches aus der durch den ausgeschiedenen Gyps bewirkten Volumenänderung berechnet wurde. In einem solchen Fall gelang es mir auf etwas umständlichem Wege nachzuweisen, dass das Gemenge von Gyps und Kieselsäure aufgeschlossene Phosphate zurückgehalten hatte. Eine ähnliche Beobachtung ist auch schon von anderer Seite gemacht worden; die Chemikerversammlung in Hannover verwarf das Aufschliessen mit concentrirter Schwefelsäure, weil dabei von dem ausgeschiedenen Gypse auch Phosphate eingeschlossen und der Lösung entzogen blieben.

¹⁾ Landw. Vers. 1882 S. 409. Z. anal. 1882 S. 286 sowie Stünkel, Wetzke und Wagner das. 1882 S. 286.

²⁾ Vergl. Chemzg. 1887 S. 223. Z. anal. 1887 S. 583.

³⁾ Vergl. Chem. Centr. 1857 S. 691, sowie 1858 S. 102; Z. anal. 1871 S. 469.

⁴⁾ Vgl. im Gegensatz hierzu Kennepohl Chemzg. 1887 S. 1089, sowie Reis d. Z. 1889 S. 354.

⁵⁾ Über den Einfluss der Kieselsäure bei der Molybdänfällung wurden übrigens viele widersprechende Beobachtungen gemacht, vergl. Jenkins: Chem. Centr. 1876 S. 327. Atkinson das. 1877 S. 359. Bertrand: Mon. scient. XIII; Jahresb. f. Agricult. 1883 S. 318.

Nach Folgendem ist dasselbe jedoch der Aufschliessung mit Salzsäure vorzuziehen, weil die Fehler durch Phosphorsäureverlust in beiden Fällen vorkommen können, bei der Schwefelsäure-Aufschliessung jedoch die Kieselsäureabscheidung immer weiter geht als beim Aufschliessen der Probe mit Salzsäure oder Salpetersalzsäure, was für das Arbeiten nach der Molybdänmethode nur von Vortheil sein kann. Bei dem Aufschliessen mit Schwefelsäure wird allerdings noch ein zweiter Fehler (Volumenänderung durch ausgeschiedenen Gyps) gemacht, der aber dem ersten entgegenwirkt und ziemlich constant ist, so dass beide Fehler sich sogar gegenseitig aufheben können.

Sämtliche Citratfällungen der folgenden Versuche in Flüssigkeiten von annähernd 2,5 Proc. freien NH_3 , wo nicht anders bemerkte.

Versuch: Thomasschlacken. Verschiedene Aufschliessverfahren. Die Zahlen bedeuten Gramme $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

A. Molybdänfällungen.

Nr.	Kieselsäure abgeschieden. Mit Ammoniumnitrat ausgewaschen	Kieselsäure abgeschieden. Mit Wasser ausgewaschen	Salzsäure-Aufschliessung	Schwefelsäure-Aufschliessung
1.	0,1376 a ⁶⁾ 0,1374 b	0,1369 a 0,1367 b	0,1352 ^c 0,1356 ^c 0,1351 ^d 0,1354 ^d	0,1368 e
2.	0,1787 a ₁ 0,1786 b ₁	0,1786 a ₁ 0,1786 b ₁	0,1742 c ₁ 0,1748 ^{d₁} 0,1748 ^{d₁}	0,1787 ^{e₁} 0,1790 ^{e₁} 0,1787 f ₁
3.	0,1976 a ₂ 0,1971 b ₂ 0,1964 b ₂	0,1968 ^{a₂} 0,1975 ^{a₂} 0,1965 b ₂	0,1956 ^{c₂} 0,1963 ^{c₂} 0,1956 ^{d₂} 0,1967 ^{d₂}	0,1968 e ₂ 0,1963 f ₂
4.	0,1900 ^{a₃} 0,1895 ^{a₃} 0,1901 ^{b₃} 0,1900 ^{b₃} 0,1906 c ₃	0,1898 ^{a₃} 0,1896 ^{a₃} 0,1904 ^{b₃} 0,1895 ^{b₃} 0,1907 c ₃	0,1872 ^{d₃} 0,1867 ^{d₃} 0,1870 0,1870 e ₃	0,1902 f ₃ 0,1908 g ₃

B. Citratfällungen aus kieselsäurefreier Lösung, je $\frac{1}{2}$ g Substanz mit 5 g Citronensäure, 25 cc Magnesiamischung.

Nr.	Einmalige Fällung	Doppelte Fällung	Dreimalige Fällung
1.	0,1346	0,1335	—
2.	0,1738	0,1702	—
3.	0,1951	0,1929	0,1927
4.	0,1893	0,1875	0,1867

⁶⁾ Die verschiedenen Buchstaben bedeuten verschiedene Lösungen.

C. Citratfällungen aus salzsaurer und schwefelsaurer Lösung, je 1 g Substanz mit 10 g Citronensäure, 25 cc Magnesiamischung.

Nr.	H Cl-Lösung	H ₂ SO ₄ -Lösung
1.	0,2680 (0,1340) ⁷⁾	0,2556 (0,1278)
2.	0,3590 (0,1795)	0,3424 (0,1712)
3.	0,4006 ⁸⁾ (0,2003)	0,3856 ⁹⁾ (0,1928)
4.	0,3926 (0,1963)	0,3748 (0,1874)

Die folgenden Citratfällungen wurden im durchlochten Tiegel über Asbest gewogen. Feinflockiger Asbest von Kahlbaum. (Präpariren des Asbests mit Salzsäure kann die Masse desselben sehr angreifen.)

Versuch: Schwefelsaure Lösungen von Thomasschlacken, je 1 g Substanz = 50 cc pro Fällung mit 10 g Citronensäure.

Nr.	Molybdän-Methode g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	Citratfällung		
		25 cc Magnesiamischung	40 cc Magnesiamischung	60 cc Magnesiamischung
1.	0,2171	0,2196	0,2240	0,2244
2.	0,2172	0,2108 0,2106	0,2194	0,2192
3.	0,2126	0,2060	0,2112 0,2118	0,2140

Versuch: Schwefelsaure Lösung von Thomasschlacken, je 1 g Substanz = 50 cc pro Fällung mit 10 g Citronensäure. Fällung in schwach ammoniakalischer Lösung (etwa 1 % NH_3).

Nr.	Molybdän-Methode	Citratfällung 25 cc Magnesiamischung	Citratfällung 40 cc Magnesiamischung
1.	0,1938	0,1939	0,1962
2.	0,2243	0,2248	0,2267
3.	0,2713	0,2713	0,2800
4.	0,3271	0,3218	0,3269

Versuch: Salzsäure Lösung von Thomasschlacken, je 1 g Substanz = 50 cc pro Fällung mit 10 g Citronensäure.

⁷⁾ Die eingeklammerten Zahlen sind je die Hälfte der erhaltenen Fällung (um mit den vorigen direkt vergleichen zu können).

⁸⁾ Enthielt 12,3 mg SiO_2 .

⁹⁾ Enthielt 1,8 mg SiO_2 .

Nr.	Molybdän-Methode	Citratfällung 25 cc Magnesiamischung	Citratfällung 40 cc Magnesiamischung
1.	0,2534	0,2572	0,2691
2.	0,2708	0,2712	0,2834
3.	0,2120	0,2131	0,2246 ¹⁰⁾

Versuch: Salzaure Lösung von Rohphosphaten, je 5 g Substanz = 50 cc mit 10 g Citronensäure.

	Molybdän	Citrat, 25 cc Magnesiamischung
Ciply-Phosphat Nr. 1.	Mittel 0,1788	Mittel 0,1801 0,1797 0,1801
Ciply-Phosphat Nr. 2.	0,1665 0,1663	0,1699 0,1701 0,1700
Somme-Phosphat Nr. 1.	0,2517 0,2532	0,2557 0,2565 0,2561
Somme-Phosphat Nr. 2.	0,2565 0,2565	0,2601 0,2608 0,2605
Somme-Phosphat Nr. 3.	0,2573 0,2574	0,2608 0,2626 0,2633 0,2666
Phosphorit Nr. 1.	0,2362 0,2348	0,2387 0,2388 0,2388 0,2390 ¹¹⁾
Phosphorit Nr. 2.	0,2556 0,2564	0,2599 0,2595 0,2597 0,2596
Phosphorit Nr. 3.	0,1973 0,1963	0,1978 0,1998 0,2005 0,1994
Phosphorit Nr. 4.	0,2556 0,2570	0,2585 0,2596 0,2593 0,2599

Wasserlösliche Phosphorsäure in Superphosphaten. Bei den Citratfällungen durchgehends Verwendung von ammoniaka- lischer Citratlösung. Da die Lösung von Pyrophosphaten weder durch Molybdänlösung, noch durch Magnesiamischung gefällt wird, wurde bei Doppelsuperphosphat die Lösung mit Salpetersäure gekocht, der Zusatz von Salpetersäure aber möglichst beschränkt¹²⁾, weil nach einem vorläufigen Versuch (S. 24 d. Z.) grössere Mengen von Nitraten bei Anwendung von Citronensäure fällungshindernd wirken.

Versuch: Die wässrige Lösung eines Doppelsuperphosphates 50 cc = 0,5 g Substanz bez. 25 cc = 0,25 g Substanz wurde

¹⁰⁾ Enthielt 3,4 mg SiO₂.

¹¹⁾ 2,8 mg SiO₂ enthaltend.

¹²⁾ Je 10 cc Salpetersäure von 1,19 spec. Gew.

mit reichlichem Überschuss von Ammonnitratmolybdänlösung (300 cc = 15 g MoO₃ bez. 200 cc = 10 g MoO₃) gefällt, ohne vorheriges Digeriren der Lösung mit Salpetersäure. Molybdänfällung; 1 Stunde am kochenden Wasserbade

1 Stunde abkühlen lassen, filtrirt.

0,1850 g Mg₂P₂O₇ 47,36 Proc. P₂O₅
0,1825 - 46,72 -

Desgl. 1 Stunde am kochenden Wasserbade, nach 24 Stunden filtrirt.

0,1874 g Mg₂P₂O₇ 47,97 Proc. P₂O₅
0,1869 - 47,85 -

Desgl. 2 Stunden bei 70°, 1 Stunde abkühlen lassen, filtrirt.

0,1807 g Mg₂P₂O₇ 46,30 Proc. P₂O₅
Desgl. 2 Stunden bei 70°, nach 24 Stunden filtrirt.

0,1872 g Mg₂P₂O₇ 47,92 Proc. P₂O₅

Zur kochenden (mit Salpetersäure 10 Minuten gekocht) Phosphatlösung wurde die Molybdänlösung zugegossen.

Filtration nach dem Abkühlen.

0,1885 g Mg₂P₂O₇ 48,26 Proc. P₂O₅
25 cc Lösung wurden eingedampft, mit Na₂CO₃ geglüht, die salpetersaure Lösung der Schmelze mit Molybdän gefällt.

0,1895 g Mg₂P₂O₇ 48,51 Proc. P₂O₅
Citratfällungen:

50 cc Lösung mit 5 g Citronensäure, 25 cc Magnesiamischung.

0,3285 g Mg₂P₂O₇ 42,05 Proc. P₂O₅
0,3288 - 42,09 -
0,3232 - 41,37 -

50 cc Lösung mit 10 g Citronensäure, 25 cc Magnesiamischung.

0,3176 g Mg₂P₂O₇ 40,66 Proc. P₂O₅
0,3180 - 40,77 -

50 cc Lösung mit Salpetersäure aufgekocht, nach 24 Stunden 5 g Citronensäure, 25 cc Magnesiamischung.

0,3376 g Mg₂P₂O₇ 43,21 Proc. P₂O₅
0,3376 - 43,21 -

50 cc Lösung mit Salpetersäure aufgekocht (10 Minuten), 1 Stunde abgekühlt, 5 g Citronensäure, 25 cc Magnesiamischung.

0,3388 g Mg₂P₂O₇ 42,73 Proc. P₂O₅
0,3332 - 42,65 -

25 cc Lösung mit Salpetersäure gekocht (10 Minuten), nach 24 Stunden 5 g Citronensäure, 25 cc Magnesiamischung.

0,1702 g Mg₂P₂O₇ 43,57 Proc. P₂O₅
0,1704 - 43,62 -

Versuche: Je 50 cc Superphosphatlösung = 1 g Substanz mit 5 g Citronensäure, 25 cc Magnesiamischung. (S. umstehende Tabelle).

Ich habe früher als Schlussfolgerungen aus meinen Versuchen hauptsächlich die Einhaltung zweier Grundbedingungen als für die Citratfällung wesentlich hingestellt. Diese beiden Grundbedingungen waren Anwendung eines Überschusses von Ammoncitrat und

Molybdän	Citrat	Molybdän	Citrat
0,2808	0,2812	0,1740	0,1736
0,2778	0,2796	0,1431	0,1427
0,2732	0,2750	0,1082	0,1083
0,2642	0,2648	0,1054	0,1074 ¹³⁾
0,2411	0,2413	0,1032	0,1018
0,2385	0,2402	0,1028	0,1008
0,1792	0,1790	0,1010	0,1000
0,1763	0,1759		

Anwendung eines dementsprechenden Überschusses von Magnesialösung¹⁴⁾). Den habe ich als Ergebniss der vorstehenden Versuche noch beizufügen:

1. Das Aufschliessen der Phosphate mit **Salzsäure** hat für die Citratsfällung den Nachtheil, dass der erhaltene Niederschlag mit **Kieselsäure** stark verunreinigt wird; die Menge der mitgefällten Kieselsäure beträgt immer mehrere Milligramme, dieselbe ist aber ausserdem die directe Veranlassung zu einer grösseren Verunreinigung mit Salzen.

2. Das Aufschliessen mit **Schwefelsäure** ergibt eine kieselsäurearme Lösung, trotzdem ist anzunehmen, dass jeder Niederschlag mit mindestens 1 mg SiO_2 verunreinigt ist.

3. Auch bei bedeutendem Überschuss von Ammonicitrat und sehr geringem Kalkgehalt der Lösung (Superphosphate) enthält der geglühte Niederschlag mehrere Milligramme CaO als Pyrophosphat und ist der dadurch bedingte Plusfehler des gewogenen $\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_7$ auf 1 bis 2 mg zu schätzen.

4. Die Gegenwart von Mangansalzen übt denselben Einfluss und kann die Verunreinigung des geglühten Niederschlages mit **Manganpyrophosphat** unter Umständen (der Schwerlöslichkeit des Manganammonphosphats entsprechend) sehr bedeutend werden.

5. Die Verunreinigung des Niederschlages durch **Eisenoxyd** und **Thonerde** ist in kieselsäurearmen, schwefelsäuren Lösungen der Phosphate sehr gering, auch bei Gegenwart grosser Mengen dieser Oxyde; dieselben verzögern jedoch die Ausfällung.

6. Eine geringe Verunreinigung des Niederschlages mit **Magnesiahydrat** ist bei der Citratsfällung immer zu erwarten; dieselbe ist am geringsten, wenn in ammoniakalischer Lösung (2,5 Proc. NH_3) gefällt wird, und kann nur bei Fällungen in annähernd neutraler Lösung und bei Gegenwart grösserer Mengen von Alkalosalzen bedeutend werden.

7. Allen diesen Verunreinigungen steht die unvollständige Ausfällung der Phosphorsäure gegenüber, welche im günstigen Falle 1 bis 2 mg $\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_7$ entspricht.

¹³⁾ Kalisuperphosphat mit 10,28 Proc. K_2O .

¹⁴⁾ Vergl. diesbezügl. auch David Lindo. Chem. News 48; Jahresb. für Agricul. 1883. S. 318.

8. Bei Controlirung der Citratsfällung durch die Molybdänmethode ist bei kiesel-säurereichen Substanzen auf die Aufschliessmethode Rücksicht zu nehmen.

Bei Anwendung der Citratmethode für die Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure der Superphosphate dürfte nach vorstehenden Vergleichsanalysen die Differenz gegen die Molybdänmethode im maximum ± 2 mg = $\pm 0,128$ Proc. betragen und Minusfehler hauptsächlich bei niedrigem Phosphorsäuregehalt zu erwarten sein. (Vorschrift: 1 g Substanz, 5 g Citronensäure, 25 cc Magnesia, Ammoniakgehalt der Fällungsflüssigkeit 2,5 Proc.)

Für Thomaschlacken und Rohphosphate hat man auch beim Arbeiten mit schwefelsauren Lösungen einen Plusfehler zu erwarten, der in Kieselsäure- und Mangan-armen Lösungen sehr gering sein kann für dessen Grösse sich indess kein DurchschnittsWerth feststellen lässt.

Bonn, Laboratorium der landwirthschaftlichen Versuchs-Station.

Eine neue Methode zur Bestimmung der Ferrocyanalsalze und des Gehaltes der Blutlaugenschmelze.

Von

R. Zaloziecki.

Auf Veranlassung von Prof. Lunge habe ich Versuche über die Möglichkeit der Umwandlung des Ferrocyanatnatriums in Ferrocyankalium angestellt in der Voraussetzung, die Fabrikation des Blutlaugensalzes etwa in der Art abändern zu können, dass ursprünglich nicht das Kalium-, sondern das Natriumsalz dargestellt werden sollte — man also die theuere Potasche bei der Schmelze durch die billige Soda ersetzen durfte. Dieser Vortheil wäre nicht gering anzuschlagen, wenn man bedenkt, dass 3 bis 4 mal so viel Potasche in den Process eingeführt wird, als später in Form des Blutlaugensalzes aus der Fabrikation austritt und dass dabei bis zu 1,5 Th. Potasche in Folge anderweitiger Umsetzungen bei der Fabrikation verloren gehen. Da eine directe Umwandlung des Natrium- in das Kaliumsalz unwahrscheinlich erschien, hat Prof. Lunge dieselbe indirect durch Vermittlung des Zinksalzes ausführen wollen, nachdem bereits Newall und Sisson¹⁾ sich des Zinksalzes zur Ab-

¹⁾ J. Soc. Ind. 1887. S. 349. Fischer's Jahresb. 1887. S. 531.