

ren Kühlzone schnellstens in weit höherem Maße als bisher Gelegenheit zur Oxydation finden und, somit eine weit nitrosereichere Säure liefernd als bisher, in dieser wieder zur Reduktion und Denitrierung nach unten fließen. In der Annahme, bei bisherigen Temperaturen von 50—60° der aus dem Glover austretenden Gase sei das Oxydationsoptimum eben noch nicht erreicht gewesen, würde rationellerweise etwa so zu arbeiten sein, daß die in dieser Oxydationszone nicht umgesetzten Gase mit beispielsweise etwa 30—40° aus dem Glover treten. Die Gase werden darauf in einer gekühlten Gasleitung in den von den Kiesofengasen geheizten Vorwärmer V' geleitet, wo die durch Kühlung soeben gebildete Nitrosylschwefelsäure bei dessen hoher Temperatur nach der Glovergleichung IIb denitriert werden muß. Es ist somit ein Paar vollkommener Gloverzonen mit auf- und abgehender Bewegung der Agentien geschaffen worden und außerdem in der Leitung und im Vorwärmer ein Paar derartiger Zonen mit einfach durchgehender Bewegung.

Die in V' auf 170—180° gebrachten Gase, — diese Temperatur wird nicht nur durch die Beheizung erreicht, sondern ist auch eine Folge der hier vor sich gehenden Reaktion, — treten alsdann in den II. Glover G'' ein, der mit Nitrose von 57—58° Bé. oder mit Schwefelsäure allein berieselt, das zweite Paar kompletter Gloverreduktions- und Oxydationszonen liefert. Die von hier entweichenden Gase werden durch eine gleichfalls gekühlte Gasleitung in den Vorwärmer V'' geleitet, von wo sie nach Passieren des zweiten Paars einfach durchgehender Zonen mit einer Temperatur von etwa 190—200° in den Glover G''' treten. Besonders bei Türmen von größerem Querschnitt als üblich wird hinter dem dritten Turm eine derartige Erschöpfung der Gase an SO₂ und O vorauszusetzen sein, daß die jetzt zur Ermöglichung der Schwefelsäurebildung nach den Glovergleichungen erforderlichen hohen Reduktionstemperaturen mit industriell bequemen und billigen Mitteln sich nicht mehr erreichen lassen werden; man wird deshalb gut tun, die Aufarbeitung der so erschöpften Gase in einer kleinen Endkammer oder, will man bei dem Turmprinzip bleiben, in gewöhnlichen Reaktionstürmen vorzunehmen.

Die Oxydationszonen, deren Temperatur bei dem steigenden Gehalt an Sauerstoff im Verhältnis von O : SO₂ mitzusteigen hat, werden so zu temperieren sein, daß das jeweilige Oxydationsoptimum möglichst erreicht wird. Auf eine arithmetische Gesetzmäßigkeit, meine ich, sei hier in der Praxis weniger Gewicht zu legen als gerade darauf, die Temperatur dieser Zonen soweit als möglich im Sinne der Theorie durch die leicht gegebenen Mittel des langsameren und schnelleren Durchlaufes des Kühlwassers durch die Kühlsysteme zu beeinflussen. — Eine Voraussetzung des Gelingens dieses Vorschlages ist, wie erwähnt, eine ziemlich starke Berieselungssäure; die in den Vorwärmern V' und V'' bei dem relativen Wassermangel dort und den hohen Temperaturen gebildete starke nitrosehaltige Säure, die zur Denitrierung die Türme auf alle Fälle passieren muß, gibt ein bequemes Mittel an die Hand, die Berieselungssäure beliebig zu verstärken.

Für die Vorwärmern, — unzweifelhaft ein diskutabler Punkt, den ich keinesfalls verkennen will,

— die richtige, allen Anforderungen entsprechende Konstruktion zu finden, wird eine Sache der Erfahrung sein müssen. Alle säure- und hitzebeständigen Materialien, wie Steingut, Lava oder das Neutral-eisen kommen zu ihren Ausführungen in Betracht, von denen das letztere auch gestattet, Röhren von einer Wandstärke auszuführen, die die Wärmeübertragung erheblich erleichtern. Eindeckungen und Verstopfungen dieser Apparate durch Flugstaub müssen natürlich vermieden werden; bei den Fortschritten auf dem Gebiete der Verhinderungen der Flugstaubbildung und der Ausscheidung deren letzter Resto durch einfachste Mittel erscheint dieses Ziel durchaus realisierbar.

Als Wärmequelle benutze ich in meinem Beispiel die Hitze der Röstgase; nichts steht aber dem im Wege, auch andere kostenlose Wärmequellen zu diesem Zwecke zur Verwendung zu bringen. Seine Verwendung wird indes stets den ganz besonderen, unschätzbaren Vorzug haben, daß bei einem etwaigen Undichtwerden oder Springen der Heizröhren Verluste, wie in allen anderen Fällen, nicht entstehen können, ja daß nicht einmal sofortiges Stilllegen der Anlage erforderlich sein würde.

Beiträge zur Titration der Phosphorsäure.

Von LUDWIG SCHUCHT-Vienenburg.

(Eingeg. d. 6./8. 1906.)

In dieser Zeitschrift 18, Heft 26 (1905) und 19, Heft 5 (1906) wurde näher dargelegt, daß die direkte Titration der Phosphorsäure mit Natronlauge nicht so glatt vor sich geht, wie die der HCl, HNO₃ und H₂SO₄, und daß sie bei Gegenwart von sauren phosphorsauren Sesquioxiden, in Superphosphatlösungen, sogar geradezu fehlerhaft ist.

Nach alter Vorschrift titriert man 50 ccm Superphosphatlösung = 1 g Superphosphat (20 g : 1 l) mit $\frac{1}{2}$ -n. Lauge unter Verwendung von Methylorange als Indikator. Es muß diese Stärke genommen werden, da bei ihr erst der Übergang scharf ist; er ist weniger scharf bei $\frac{1}{10}$ -n.-Lauge, weil NaH₂PO₄ auf Methylorange nicht vollständig neutral reagiert, sondern schwach sauer. Bei $\frac{1}{10}$ -n. Lauge tritt eine kurze Übergangsfärbung ein, von rein saurer bis zur ausgesprochen basischen Reaktion, etwa 0,3 ccm dcr $\frac{1}{10}$ -n. Lauge entsprechend. Es ist bis zur beginnenden Bildung von Na₂HPO₄ zu titrieren, das mit Methylorange basisch reagiert.

Von einer Superphosphatlösung mit 6,3% freier P₂O₅ wurden 50 ccm mit $\frac{1}{2}$ -n. Lauge titriert; Befund 7,6% freie P₂O₅, Gewicht des Niederschlags 0,0124 g und 0,0122 g. Wurden diese 50 ccm mit 150 ccm Wasser verdünnt, so ergab die direkte Titration 7,1% freie P₂O₅, und das Gewicht des Niederschlags betrug 0,0076 g und 0,0069 g; bei einer Verdünnung mit 300 und 500 ccm Wasser wurden gleichmäßig 6,7% freie P₂O₅ gefunden. Man ersieht hieraus, wie das Wasser die Resultate beeinflußt; man kommt der Wahrheit am nächsten, wenn obige 50 ccm Superphosphatlösung mit 300 ccm Wasser verdünnt werden.

Gleichzeitig ausgeführte Titrationen mit $\frac{1}{10}$ -n. Lauge ergaben etwas weniger freie Säure als mit $\frac{1}{2}$ -n. Lauge, und es sind auch entsprechend die Niederschläge etwas geringer. Diese Differenz von 0,1% P_2O_5 röhrt daher, daß wir mit $\frac{1}{10}$ -n. Lauge den Umschlag nicht scharf erkennen konnten. Es fällt in einer verdünnten Lösung sowohl mit $\frac{1}{10}$ -n. Lauge wie mit $\frac{1}{2}$ -n. Lauge ein bedeutend geringerer Niederschlag aus, und es wird auch dementsprechend weniger freie Säure gefunden. Dies hat darin seinen Grund, daß in einer verdünnten Lösung die Lauge längst nicht in dem Maße, wie in einer stärkeren Lösung, mit den gelösten sauren Fe- und Al-Phosphaten in Berührung kommt und sie, ehe ein Ausfall stattfindet, zum Neutralisieren der freien Säure verbraucht wird.

Um in der nach der Oxalatmethode vorbereiteten Superphosphatlösung die Phosphorsäure voll austitrieren zu können, wurde der Lösung Kochsalz zugesetzt, selbstverständlich in reiner, neutraler Form, da auch unreines Salz vorkommt, das in wässriger Lösung alkalisch reagiert (durch beim Calcinieren entstandenes MgO , $MgCl_2$). Diese alkalische Reaktion wirkt natürlich der vom Kochsalz verlangten Wirkung entgegen, und es ist dann von einem Farbenumschlage nach Rot wenig oder gar nichts zu sehen. Titrerte man 40 ccm 4-n. Lösung von einem solchen Kochsalz, so wurden zur Neutralisation verbraucht 0,2 ccm $\frac{1}{2}$ -n. Säure; wurde dann mit 200 ccm destilliertem und auf Neutrahtät geprüftem Wasser verdünnt, so trat wieder ein alkalischer Rückschlag ein, und man brauchte nochmals 0,2–0,3 ccm $\frac{1}{2}$ -n. Säure. Benutzt man jedoch reines Salz, so tritt in 40 ccm 4-n. Lösung sofort nach Zusatz von einem Tropfen $\frac{1}{2}$ -n. Säure starke Rotfärbung ein, die beim Verdünnen mit 200 ccm Wasser wohl auch wieder verschwindet, doch genügt hier zur Neutralisation eine Spur Säure, die vernachlässigt werden kann. Außerdem verhindern die in der Superphosphatlösung vorhandenen gelösten Salze eine so weitgehende Dissoziation des Kochsalzes, wie in reinem Wasser, worauf doch die alkalische Wirkung beruht, und wirken so entgegen.

Setzt man neutrale Kochsalzlösung oder besser das Kochsalz in fester Form zu einer vorher genau titrierten H_3PO_4 -Lösung, so tritt sofort eine deutliche Rotfärbung ein, und die Wirkung des NaCl ist klar zu sehen, vorausgesetzt natürlich, daß vorher nicht schon übertitriert war, wovon man sich durch Zusatz eines Tropfens Säure überzeugt.

Bei reiner H_3PO_4 -Lösung ist die Wirkung des NaCl am schwächsten, bei Zusatz von $CaH_4(PO_4)_2$ nimmt sie zu, und in der Superphosphatlösung mit gelöstem Ca-, Fe- und Al-Salzen ist sie am größten. Die gelösten sauren phosphorsauren Salze scheinen hiernach ein volles Austitrieren der H_3PO_4 noch zu erschweren.

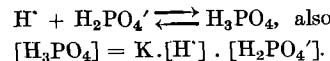
Um früher geäußerte Bedenken gegen diese Titrationsweise zu zerstreuen, soll noch mathematisch bewiesen werden, daß der NaCl-Zusatz die Titration der H_3PO_4 wie jeder schwächeren Säure erleichtert, weil er die H-Ionen-Abspaltung begünstigt.

Titrert man die H_3PO_4 ohne NaCl, so ist gegen Ende der Titration, und nur auf das Ende kommt es an, in der Lösung vorhanden:

H_3PO_4 ; H^+ ; $H_2PO_4^-$; NaH_2PO_4 ; Na^+ .¹⁾

Die Titration ist beendet, wenn $[H^+]$, die Konzentration der H-Ionen, so klein geworden ist, daß es durch den Indikator nicht mehr angezeigt wird. Diese Restkonzentration, die abhängig ist von der Empfindlichkeit des Indikators, entzieht sich der Titration, sie ist bei guten Indikatoren zu vernachlässigen. Daneben entzieht sich aber der Titration auch noch der ungespaltene Rest der Säure, der ja nicht auf den Indikator reagiert. Dieser Rest ist nun bei starken Säuren verschwindend klein, bei schwachen Säuren aber merklich bis sehr groß. Es handelt sich nun darum, diesen Rest möglichst klein zu machen. Wie das anzufangen ist, lehrt die Gleichgewichtsgleichung.

Es ist in unserem Falle

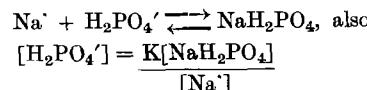


$[H^+]$ ist, wie schon oben gesagt, für einen gegebenen Indikator eine Konstante, K und $[H^+]$ können demnach vereinigt werden, so daß wird

$$[H_3PO_4] = K [H_2PO_4^-],$$

Das heißt also: Am Schlusse der Titration ist die Konzentration der noch ungespaltenen, für die Titration verlorenen Phosphorsäure proportional der Konzentration der primären Phosphationen, $[H_2PO_4^-]$. Die Aufgabe ist demnach, $[H_2PO_4^-]$ möglichst klein zu machen, und es geschieht dies durch NaCl.

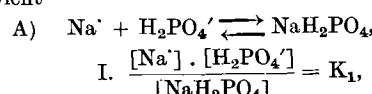
In der Lösung besteht nämlich noch das Gleichgewicht:



$[NaH_2PO_4]$ ist durch die Menge der vorhandenen Phosphorsäure begrenzt, es kann also nicht beliebig wachsen, wohl aber kann man $[Na^+]$ sehr groß werden lassen durch Zusatz eines Natriumsalzes einer starken Säure, z. B. durch NaCl. Hierdurch wächst also $[Na^+]$ sehr stark, $[NaH_2PO_4]$ nur wenig, folglich wird $[H_2PO_4^-]$ entsprechend sehr stark verkleinert, ebenso H_3PO_4 , die sich der Titration entziehende Phosphorsäure, folglich muß der NaCl-Zusatz die Titration begünstigen, wie es ja auch die Versuche lehren.

Man kommt auch bei folgenden Erwägungen zu denselben Resultate:

I. Bei der Titration einer Lösung von Phosphorsäure mit NaOH und Methylorange entsteht im wesentlichen eine Lösung von NaH_2PO_4 . Es sei dessen Gesamtkonzentration ohne Rücksicht auf die Dissoziation = K_2 . Dann besteht das Gleichgewicht



Da für 1 Mol. NaH_2PO_4 bei der Dissoziation immer 1 Mol. $H_2PO_4^-$ entsteht, so ist die Summe beider in unserer Lösung, ob ich nun Na^+ in Gestalt von

1) Bezeichnungen: und ' am Kopfe bedeuten positive und negative Ionen, [] = Konzentrationen, d. h. Grammoleküle im Liter, K_1 , K_2 usw. = Konstanten.

NaCl zusetzt oder nicht, konstant, nämlich = K_2 , also

$$\text{II. } [\text{H}_2\text{PO}_4'] + [\text{NaH}_2\text{PO}_4] = K_2$$

demnach

$$[\text{NaH}_2\text{PO}_4] = K_2 - [\text{H}_2\text{PO}_4']$$

Nach I. ist

$$[\text{H}_2\text{PO}_4'] = K_1 \cdot \frac{[\text{NaH}_2\text{PO}_4]}{[\text{Na}']}$$

setzt man hier für NaH_2PO_4 den Wert aus II., also $K_2 - [\text{H}_2\text{PO}_4']$, so folgt

$$[\text{H}_2\text{PO}_4'] = \frac{K_1 \cdot (K_2 - [\text{H}_2\text{PO}_4'])}{[\text{Na}']} = \frac{K_1 K_2 - K_1 [\text{H}_2\text{PO}_4']}{[\text{Na}']}$$

$$[\text{Na}'] \cdot [\text{H}_2\text{PO}_4'] = K_1 K_2 - K_1 [\text{H}_2\text{PO}_4']$$

$$[\text{Na}'] \cdot [\text{H}_2\text{PO}_4'] + K_1 [\text{H}_2\text{PO}_4'] = K_1 K_2$$

$$[\text{H}_2\text{PO}_4'] \cdot ([\text{Na}'] + K_1) = K_1 K_2$$

$$[\text{H}_2\text{PO}_4'] = \frac{K_1 K_2}{[\text{Na}'] + K_1} = \frac{K_2}{\left(\frac{[\text{Na}']}{K_1}\right) + 1},$$

d. h. die Konzentration der $\text{H}_2\text{PO}_4'$ ist umgekehrt proportional dem um 1 vermehrten Ausdruck

$$\frac{[\text{Na}']}{K_1},$$

d. h. ferner, Na^- -Ionen werden die Konzentration der $\text{H}_2\text{PO}_4'$ um so mehr vermindern, je höher ihre Konzentration und je kleiner die Dissoziation von NaH_2PO_4 ist, je kleiner also dessen Dissoziationskonstante. Hieraus folgt, daß, wenn man zu der titrierten Lösung einmal so viel NaCl zusetzt, daß die Konzentration an $\text{Na}^- = [\text{Na}']_1$ entsteht, ein andermal so viel, daß die Konzentration $[\text{Na}']_2$ entsteht, die in der Lösung vorhandenen Konzentrationen von $\text{H}_2\text{PO}_4'$: $[\text{H}_2\text{PO}_4']_1$ u. $[\text{H}_2\text{PO}_4']_2$ folgendes Verhältnis besitzen:

$$\text{III. } \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4']_1}{[\text{H}_2\text{PO}_4']_2} = \frac{[\text{Na}']_2 + K_1}{[\text{Na}']_1 + K_1}.$$

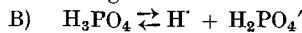
Das bedeutet, daß durch Na^- -Zusatz die Konzentration von $\text{H}_2\text{PO}_4'$ herabgedrückt wird.

2. Ist bei der Titration der Phosphorsäure ohne NaCl-Zusatz mit NaOH noch ein kleiner Rest H_3PO_4 übrig geblieben (weil er nicht mehr die H^- -Ionenkonzentration erzeugt, auf die der Indikator anspricht), so muß bei der Verminderung der $\text{H}_2\text{PO}_4'$ -Konzentration, die eben nach III. durch NaCl-Zusatz herbeigeführt wird, seine Dissoziation wachsen, da für diesen Rest natürlich gilt:

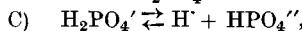
$$\text{IV. } \frac{[\text{H}^-] \cdot [\text{H}_2\text{PO}_4']}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = K_3.$$

Ist die dadurch neu erzeugte H^- -Ionenkonzentration meßbar größer als die Grenzkonzentration, auf welche der Indikator anspricht, so muß sie sich erneut mit diesem Indikator titrieren lassen.

3. Wie wir aus Gleichung IV. ersehen, welche für das Gleichgewicht



gilt, wird durch Verminderung von $[\text{H}_2\text{PO}_4']$ eine Vergrößerung von $[\text{H}^-]$ hervorgerufen. Nun dissoziieren aber die $\text{H}_2\text{PO}_4'$ -Ionen weiter nach



und es gilt für dieses Gleichgewicht

$$\text{V. } \frac{[\text{H}^-] \cdot [\text{HPO}_4'']}{[\text{H}_2\text{PO}_4']} = K_4$$

In diesem Gleichgewicht wird nun umgekehrt wie bei IV durch Verminderung von $[\text{H}_2\text{PO}_4']$ die H^- -Ionenkonzentration verkleinert. Wir haben also in der Lösung der Phosphorsäure ein kombiniertes Gleichgewicht:



Da die zweite Dissoziation nach C viel geringer ist, so wird zwar durch eine gegebene Erniedrigung von $[\text{H}_2\text{PO}_4']$ prozentual in diesem Gleichgewicht die Erniedrigung der H^- -Konzentration größer sein, als die prozentuale im Gleichgewicht B. Der Absolutwert der Konzentrationsänderung von H^- ist aber in B weit größer, so daß er lediglich die Erscheinung bestimmt.

Insofern also die Säure H_3PO_4 eine vielmal stärkere ist als die Säure $\text{H}_2\text{PO}_4'$, können wir uns diese Verhältnisse an folgendem Beispiel noch klar machen.

Es liegen vor zwei Lösungen 1 und 2 zweier verschiedenen starker Säuren HX_1 und HX_2 .

1. HX_1 — 2. HX_2

Die Gesamtkonzentration sei

$$1,0 \qquad \qquad \qquad 0,5$$

Es seien durch Dissoziation entstanden die Konzentration von H^-

$$0,5 \qquad \qquad \qquad 0,01$$

Dann gilt

$$\text{HX}_1 \rightleftharpoons \text{H}^- + \text{X}'_1 \\ [\text{H}^-] \cdot [\text{X}'_1] = K_5 = \frac{0,5 \cdot 0,5}{1-0,5} = 0,5$$

$$\text{HX}_2 \rightleftharpoons \text{H}^- + \text{X}'_2 \\ [\text{H}^-] \cdot [\text{X}'_2] = K_6 = \frac{0,01 \cdot 0,01}{0,5-0,01} = 0,000\,204,$$

Die Summe der H^- -Konzentrationen beider Lösungen zusammen ist = 0,51.

Die Konzentrationen der negativen Ionen der Säure HX_1 war oben gleich der Gesamtkonzentration der Säure HX_2 gewählt. Wir wollen jetzt sehen, wie sich in beiden Lösungen die H^- -Konzentration ändert, wenn wir diese beiden Konzentrationen um einen gleichen Betrag ändern.

Nehmen wir an, in der Lösung 1 werde $[\text{X}'_1]$ auf 0,25 erniedrigt, während die Gesamtkonzentration von HX_1 konstant, also = 1 bleibt. Die Lösung von 2 bringen wir etwa durch Verdünnen mit einem gleichen Volumen Wasser auf eben diese Gesamtkonzentration von 0,25 für HX_2 . Es gilt dann

1. HX_1

$$\text{HX}_1 \text{ Gesamtkonz.} = 1$$

$$[\text{H}^-] + [\text{HX}_1] = 1 \text{ (Gesamtkonz.)}$$

$$[\text{HX}_1] = 1 - [\text{H}^-]$$

$$[\text{HX}_1] = 0,25$$

dann ist

$$[\text{H}^-] \cdot [\text{HX}_1] = \frac{[\text{H}^-] \cdot 0,25}{1 - [\text{H}^-]} = 0,5 \text{ (K}_5\text{)}$$

$$0,25 [\text{H}^-] = 0,5 - 0,5 [\text{H}^-]$$

$$[\text{H}^-] = 0,66$$

2. HX_2

$$\text{HX}_2 \text{ Gesamtkonz.} = 0,25$$

$$[\text{H}^-] + [\text{HX}_2] = 0,25 \text{ (Gesamtkonz.)}$$

$$[\text{HX}_2] = 0,25 - [\text{H}^-]$$

$$[\text{H}^-] = [\text{X}'_2]$$

$$\begin{aligned} \text{dann ist} \\ \frac{[\text{H}'] \cdot [\text{X}_2']}{[\text{HX}_2]} &= \frac{[\text{H}']^2}{0,25 - [\text{H}']} = 0,000\,204 (\text{K}_6). \\ [\text{H}']^2 + 0,000\,204 [\text{H}'] - 0,00005104 &= 0 \\ [\text{H}'] &= \frac{-0,000\,204}{2} + \sqrt{\frac{0,000\,204^2}{4} + 0,000\,051\,04} \\ &= \frac{0,000\,204}{2} + \sqrt{0,00\,005\,104} \\ \text{Nur die positive Wurzel hat reellen Wert; } \frac{0,000\,204^2}{4} &\\ \text{ist als verschwindend zu vernachlässigen. Also} \\ [\text{H}'] &= \frac{0,000\,204}{2} + \sqrt{0,00\,005\,104} \\ [\text{H}'] &= \text{rund } 0,007. \end{aligned}$$

Die Summe der H'-Konzentrationen beider Lösungen ist

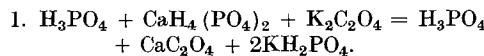
$$[\text{H}'] = 0,667.$$

Bei der Verminderung von X'_1 und HX_2 von 0,5 auf 0,25 hat also die Summe der H'-Konzentrationen beider Lösungen von 0,51 auf 0,667 zugekommen.

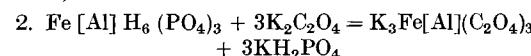
Qualitativ gleich, quantitativ aber etwas komplizierter liegen die Dinge in der Lösung der Phosphorsäure, wo wir zwei verschiedenen starke Säuren, H_3PO_4 und $\text{H}_2\text{PO}_4'$ in gemeinsamer Lösung haben. Das obige Beispiel lehrt, daß durch $[\text{H}_2\text{PO}_4']$ -Verminderung eine Erhöhung der H'-Ionenkonzentration auftritt.

Es werden also durch die in Lösung befindlichen H_2PO_4 -Ionen die H-Ionen zurückgedrängt, wodurch die Menge der nicht austitrierten H_3PO_4 bestimmt wird. Hierauf beruht auch die Tatsache, daß in der nach der Oxalatmethode vorbereiteten Superphosphatlösung die durch Kochsalz bewirkte Rotfärbung bedeutend stärker ist. In der reinen H_3PO_4 -Lösung tritt beim Titrieren erst Bildung von H_2PO_4 -Ionen ein, während in der Superphosphatlösung diese schon in großem Maße durch das aus den vorhandenen sauren Ca-, Fe- und Al-Phosphaten gebildete KH_2PO_4 vorhanden sind. Hierdurch ist von vornherein die Konzentration der H-Ionen zurückgedrängt, und dieselbe wird durch NaCl-Zusatz in weit größerem Maße aufgehoben.

Zur Oxalatmethode sei noch folgendes bemerkt. Kaliumoxalat ruft folgende Reaktionen hervor:



Da ein Überschuß von $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ nicht gegeben, und CaC_2O_4 durch Filtration aus der Flüssigkeit entfernt wird, kommt für uns nur die Reaktion



in Betracht.

Man könnte nun einwerfen, daß Oxalsäure in einer Lösung nicht titriert werden kann, weil die aus den entstehenden, in Lösung bleibenden Oxalat-Ionen $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ die Ionisation des letzten Restes der noch freien Oxalsäure erschwert. Der Fall liegt aber hier nicht vor, denn es wird ja ausdrücklich eine zur Umsetzung der gelösten Salze des Ca, Fe und Al ungenügende Menge Oxalat zugesetzt, so daß die Oxalsäure praktisch vollständig verbraucht wird für das ausfallende CaC_2O_4 und die sehr stark zur Komplexbildung neigenden Oxalate des Fe und

Al. Unlöslichkeit und Komplexbildung verhindern aber gleichmäßig, daß eine sich bemerkbar machende Konzentration von $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ gegen Schluß der Titration in Lösung ist, so daß die Erkennung des Schlusses der Titration auch nicht durch Oxalsäureionen erschwert werden kann.

Eine zusammenhängende und abgeschlossene Arbeit über „die Phosphorsäure und ihre Bestimmung“ folgt, mit vollständigen Angaben meiner Stützen und Quellen versehen, nach.

Neue Apparate zur Schwefel- und Kohlenstoffbestimmung.

Von A. KLEINE.

(Eingeg. d. 26.7. 1906.)

Schwefelbestimmungsapparat.

Über die in meiner ersten Veröffentlichung¹⁾ angekündigten Versuche, den dort abgebildeten Arsenapparat auch für Schwefelbestimmungen brauchbar zu machen, kann ich folgende Mitteilung bekannt geben. Auf nebenstehender Abbildung ist dieser einfache und dabei sicher wirkende Apparat dargestellt. In den Hals eines Lösungskolbens, welcher mit einem angeschmolzenen Scheidetrichter versehen ist, wird ein Hohlstopfen eingesetzt, der mit einem Rohr versehen ist, das bis über den Scheidetrichter hinausgeführt und dann in geeigneter Weise gebogen ist. Soll die Säure dem in den Kolben gebrachten zu untersuchenden Material zugeführt werden, so wird sie zuerst, nachdem der Stopfen in den Kolbenhals eingesetzt ist, in den Trichter gebracht, welcher mit die Raummaße angebenden Marken, bis zu denen die Füllung erfolgt, versehen ist. Hierauf wird der Stopfen ein wenig gedreht, so daß die im Kolbenhals und Stopfen angebrachte Rille verbunden ist, und die Säure langsam in den Kolben fließt. Nach dem Einfüllen wird der Stopfen wieder zurückgedreht, und hierauf der Scheidetrichter mit kaltem Wasser gefüllt, wodurch nicht nur ein dichter Verschluß des Kolbens durch den Stopfen herbeigeführt, sondern auch gleichzeitig das Rohr gekühlt wird, durch das die sich entwickelnden Gase abziehen. Erfahrungsgemäß genügt diese Kühlung vollständig; eine Kühlung mit fließendem Wasser ist nicht allein teuer und umständlich, sondern auch überflüssig. In das Rohr ist ein Röhrchen angeschmolzen, an dem das sich verdichtende Wasser herunterfließt. Soll das an dem Rohre angeschmolzene Röhrchen zum Durchleiten von Kohlensäure oder Wasserstoff dienen, so wird es zweckmäßig nach unten und oben hin so verlängert, daß es einerseits ungefähr bis zum Boden des Kolbens reicht, und andererseits oben aus

werden, so wird sie zuerst, nachdem der Stopfen in den Kolbenhals eingesetzt ist, in den Trichter gebracht, welcher mit die Raummaße angebenden Marken, bis zu denen die Füllung erfolgt, versehen ist. Hierauf wird der Stopfen ein wenig gedreht, so daß die im Kolbenhals und Stopfen angebrachte Rille verbunden ist, und die Säure langsam in den Kolben fließt. Nach dem Einfüllen wird der Stopfen wieder zurückgedreht, und hierauf der Scheidetrichter mit kaltem Wasser gefüllt, wodurch nicht nur ein dichter Verschluß des Kolbens durch den Stopfen herbeigeführt, sondern auch gleichzeitig das Rohr gekühlt wird, durch das die sich entwickelnden Gase abziehen. Erfahrungsgemäß genügt diese Kühlung vollständig; eine Kühlung mit fließendem Wasser ist nicht allein teuer und umständlich, sondern auch überflüssig. In das Rohr ist ein Röhrchen angeschmolzen, an dem das sich verdichtende Wasser herunterfließt. Soll das an dem Rohre angeschmolzene Röhrchen zum Durchleiten von Kohlensäure oder Wasserstoff dienen, so wird es zweckmäßig nach unten und oben hin so verlängert, daß es einerseits ungefähr bis zum Boden des Kolbens reicht, und andererseits oben aus

¹⁾ Stahl und Eisen 1906, 664; diese Z. 19, 1364.