

beiten, was bei der größeren Lösungsfähigkeit des flüssigen Ammoniaks bei dieser Temperatur nur von Vorteil sein könnte. Arbeiten in dieser Richtung sind im Gange.

Der Verfasser hofft, durch dieses Beispiel weitere Kreise der Fachgenossen auf die Verwendung flüssiger Gase als Extraktionsmittel aufmerksam gemacht und einen für Ausführung derartiger Arbeiten geeigneten Apparat geschaffen zu haben.

Am Schlusse möchte ich nicht verfehlen, auch hier Herrn Prof. Dr. A. W. Browne für die freundliche Anregung zu dieser Arbeit meinen besten Dank auszusprechen, ebenso der Firma Greiner & Friedrichs, Stützerbach, von welcher der Apparat bezogen werden kann, für dessen vorzügliche Ausführung.

Cornell University, Ithaca. N. Y. [A. 26.]

Phosphorbestimmung im Eisen und Stahl.

Von P. ARTMANN.

(Aus dem chem. Laboratorium d. K. K. Staatsgewerbeschule in Reichenberg i. B.)

(Eingeg. 18./2. 1918.)

I. Allgemeiner Teil.

1. Die maßanalytischen Phosphorbestimmungen im Eisen.

Die gebräuchlichen Methoden gründen sich auf die Ermittlung des Molybdäns im Ammoniumphosphormolybdatniederschlag¹⁾. Zurzeit stehen in Anwendung: a) Die oxydimetrische, modifizierte Emmertonsche Methode, die früh in Amerika Fuß faßte. Sie beruht auf der Titration des Molybdäns, das vorher durch Zink und Schwefelsäure reduziert wurde, mit KMnO_4 .

Diese Methode hat Pisani²⁾ als erster für die Molybdänbestimmung angewandt, B. Wright³⁾ für die P-Bestimmung im Stahl. Bezüglich der umfangreichen Literatur sei auf Beckurts⁴⁾ verwiesen. E. D. Campbell⁵⁾ arbeitet in salzsaurer Lösung, reduziert durch Zinnchlorür zu MoCl_5 , oxydiert mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ und titriert den Überschuß des letzteren mit einer Ferrosalzlösung zurück. Cl. Jones⁶⁾ ist besonders für das Emmertonsche Verfahren⁷⁾ eingetreten, wofür er seinen Zinkreduktor⁸⁾ empfiehlt. b) Die acidimetrische Methode hat ihren Ursprung in der Phosphatanalyse genommen. Ausführliche Literaturangaben darüber finden sich in meiner Arbeit mit R. Brandis⁹⁾. M. Mauermann¹⁰⁾ übertrug die acidimetrische Methode zuerst auf die Eisenanalyse. Er verwendet $\frac{1}{5}$ -n. NH_3 bzw. H_2SO_4 und titriert mit Corallin als Indicator zurück. Alle übrigen Autoren nehmen Laugen von empirischem Wirkungswert bzw. $\frac{1}{5}$ -n. Titerflüssigkeit und Phenolphthalein als Indicator. Die von einer kleinen Minderheit empfohlenen Normallösungen sind wegen des niedrigen Faktors ebenso wenig empfehlenswert als die Anwendung einer $\frac{1}{50}$ -n. Lösung, bei welcher ein scharfer Endpunkt nie zu erwarten sein wird. Der Vollständigkeit halber seien hier auch die in meiner zitierten Arbeit unerwähnt gebliebenen Publikationen gebracht¹¹⁾.

Die jodometrischen Methoden¹²⁾ haben trotz ihres hohen Umrechnungsfaktors: $1\text{ P} \rightarrow 12\text{ Mo} \rightarrow 12\text{ J}$

1) Der Kürze halber soll dieser Niederschlag in Zukunft mit A. P. M. bezeichnet werden.

2) Pisani, Compt. rend. **59**, 301 (1864).

3) B. Wright, Dingl. Journ. **246**, 238 (1882).

4) H. Beckurts, Die Methoden der Maßanalyse, Braun-schweig 1910, S. 577.

5) E. D. Campbell, Z. anal. Chem. **28**, 703 (1889).

6) Cl. Jones, Chem. News **62**, 220, 231 (1890).

7) Emmerton, Journ. anal. appl. Chem. **1**, 93 (1887).

8) Cl. Jones, Chem. News **60**, 163 (1889).

9) P. Artmann und R. Brandis, Z. anal. Chem. **49**, 1 (1910).

10) M. Mauermann, Stahl u. Eisen **11**, 440 (1891).

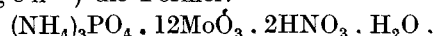
11) R. W. Mahon, J. Am. Chem. Soc. **19**, 792 (1897). J. Ohly Chem. News **76**, 200 (1887) und Chem.-Ztg. **21**, 939 (1897). Klockenberg, Stahl u. Eisen **21**, 866 (1901). L. Fricke, Ebenda **26**, 280 (1906).

keine praktische Bedeutung erlangen können und wurden auch recht ungünstig kritisiert. [Siehe L. Schneider¹³⁾.]

2. Vergleich der gravimetrischen mit den volumetrischen Methoden.

Für beide Arten der Bestimmung ist ein Niederschlag von konstanter Zusammensetzung die notwendige Vorbedingung.

Der mit Ammonnitrat und verd. Salpetersäure gewaschene, lufttrockene Niederschlag hat nach F. Hundeshagen¹⁴⁾ die Formel:



Wird mit Wasser gewaschen, so werden die zwei Moleküle HNO_3 durch dieses ersetzt. Bei $105-110^\circ$ getrocknet, müssen wir die Formel: $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$ annehmen. M. A. v. Reis¹⁵⁾ gibt an, daß der Niederschlag für Roh-eisen 11MoO_3 , für Stahl gar nur 10MoO_3 habe. Nach G. P. Baxter und R. C. Griffin¹⁶⁾ fällt nur ein Diammoniumphosphormolybdat, welches erst bei höherer Temperatur mit NH_4NO_3 in das Triammoniumsalz übergeht. Es ist dies aber auch die einzige Angabe über einen geringeren Ammongehalt, was ich besonders hervorheben möchte.

A. Die gravimetrische Bestimmung erfolgt entweder I. durch Wägung des A. P. M. oder II. durch Überführung in das Magnesiumpyrophosphat.

I a) Nach dem bereits von Eggertz¹⁷⁾ vorgeschlagenen Verfahren durch direkte Wägung des bei $105-110^\circ$ getrockneten Niederschlages. Dabei kommen folgende Faktoren in Verwendung:

Umrechnungsfaktor	Temp. d. Trocknens	Autor
0,0160	105°	G. Chesneau ¹⁸⁾
0,01628	105°	A. Carnot ¹⁹⁾
0,0163	$110-120^\circ$	H. Uelsmann ²⁰⁾
0,0164	$105-110^\circ$	J. Graftiau ²¹⁾
0,0164	120°	A. Tamm ²²⁾
0,0165	$105-110^\circ$	(Theoret. Wert).

Die größte Divergenz zwischen den einzelnen Angaben beträgt 2,5%.

I b) Nach Finkener²³⁾ wird A. P. M. entweder im Goochtiegel oder nach dem Auflösen in NH_3 und Eindampfen dieser Lösung im Porzellantiegel bei $160-180^\circ$ zur Verjagung der Ammonsalze erhitzt.

Faktoren: 0,0164 (Hundeshagen l. c.)¹⁴⁾
0,0165 (L. Schneider l. c.)¹³⁾
0,01658 (Finkener)²³⁾
0,0166 (L. Schneider)²⁴⁾
0,0165 (Theoret. Wert).

Die größte Differenz beträgt nur 1,25%.

I c) Meineke²⁵⁾ löst A. P. M. in NH_3 , dampft ein und erhitzt den Rückstand auf beginnende schwache Rotglut. Das hierbei entstehende Pyrophosphormolybdat müßte die Formel: $\text{Mo}_{24}\text{O}_{72} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ haben.

12) Sahlborn, Berg. Hütt. Ztg. **56**, 83 (1897). Gooch u. Ch. Fairbanks, Z. anorg. Chem. **13**, 101 (1897). Ch. Fairbanks u. Pulman, Ebenda **29**, 354 (1901).

13) L. Schneider, Österr. Z. f. Berg. u. Hüttenw. **45**, 326 (1897).

14) F. Hundeshagen, Z. anal. Chem. **28**, 141 (1889) und Chem.-Ztg. **18**, 506 (1894).

15) M. A. v. Reis, Rep. analyt. Chem. 1885, 381.

16) G. P. Baxter u. R. C. Griffin, Am. Chem. J. **34**, 204 (1905).

17) v. Eggertz, Jahresber. J. Liebig u. H. Kopp f. 1860, 620.

18) G. Chesneau, Rev. d. métal. **5**, Mai 1908, u. Compt. rend. **146**, 758 (1908).

19) A. Carnot, Ann. d. mines [3] **9**, 5 (1893).

20) H. Uelsmann, Dingl. Journ. **218**, 492 (1875).

21) J. Graftiau, Bil. Assoc. Chim. Sucr. Dist. **24**, 315 (1906).

22) A. Tamm, Chem. News **49**, 208 (1884).

23) Finkener, Ber. **11**, 1638 (1878), u. Z. anal. Chem. **21**, 566 (1882).

24) L. Schneider, Österr. Z. f. Berg- u. Hüttenw. **41**, 15 (1893).

25) Meineke, Rep. anal. Chem. **5**, 153 (1885).

Das Produkt färbt sich beim Erhitzen grün bis blauschwarz; nach De Koninck²⁶⁾ findet hierbei N₂-Abgabe und daher vorübergehend Reduktion statt. Das würde die auch von uns gefundene Tatsache erklären, daß der Niederschlag zu Anfang an Gewicht verliert, um später einem konstanten Gewicht zuzustreben.

Meineke²⁵⁾ gibt später die Formel mit Mo₂₄O₆₈ · P₂O₅ an.

Faktor	Formel	Autor
0,01690	—	Chesneau (l. c.) ¹⁸⁾
0,01721	—	Hanamann ²⁹⁾ , Maude ³⁰⁾
0,01725	Mo ₂₄ O ₇₂ · P ₂ O ₅	Meineke ²⁵⁾ , Christensen ²⁸⁾
0,01754	Mo ₂₄ O ₆₈ · P ₂ O ₅	Meineke ²⁷⁾ .

Den Niederschlag — wie es Christensen (l. c.)²⁸⁾ vorschreibt, bei möglichst niedriger Temperatur getrennt vom Filter zu veraschen, halte ich hier — wo es sich doch um so kleine Mengen handelt — nicht für angebracht. Ein besonderer Übelstand für das Wägen liegt in den stark hygroskopischen Eigenschaften des Niederschlages, welche auch schon von Chesneau (l. c.)¹⁸⁾ beobachtet wurden. Durch die Wahl der Faktoren kann eine Differenz bis zu 3,5% entstehen:

II. Gegen die Anwendung des Magnesiumpyrophosphats als Wägungsform in der Eisenanalyse sprechen folgende Gründe:

1. der größere Wägungsfehler infolge des kleinen Umrechnungsfaktors, der vom A. P. M. etwa um das 17 fache übertroffen wird;

2. die Notwendigkeit der Kieselsäureabscheidung;

3. das Mitfallen von Eisenhydroxyd, das sich in kleinen Mengen im NH₃ löst, daher in der Regel höhere Resultate;

4. die Möglichkeit, daß nach K. Bube³¹⁾ Ammonphosphat, sowie Magnesiumhydroxyd mitfällt, letzteres um so eher, als die Gefahr eines Überschusses an Magnesiainmixture nur zu nahe liegt;

5. die weitaus größere Dauer der Analysen.

O. Herting³²⁾ bezeichnet zwar noch die Magnesiabestimmung als „standard“, aber bereits H. Pellet u. a.³³⁾ stellen die direkte Molybdänmethode, insbesondere für kleine Phosphormengen, in richtiger Erkenntnis obiger Fehlerquellen voran.

B. Die oxydimetrischen Methoden leiden an dem Übelstand, daß die Oxydationsstufe, bis zu welcher MoO₃ reduziert wird, nicht sicher feststeht.

Nach v. d. Pfordten³⁴⁾ wird bis zu Mo₂O₃, nach Emmerton l. c.⁷⁾ zu Mo₁₂O₁₉ reduziert; 1P entspricht sonach 18 bzw. 17 O, wodurch eine maximale Differenz von 5,5% entsteht: Da aber der Molybdängehalt, bezogen auf 1P nicht 12, sondern 12,23 beträgt³⁵⁾, ja in Gegenwart von viel Schwefelsäure bis auf 12,65 MoO₃ steigen kann, so erhöht sich der Fehler in ersterem Falle noch um 1,3%, so daß der maximale Fehler auf 6,8% steigt: Hierzu kommt noch die Möglichkeit einer Rückoxydation durch den Luft-O, ein Fehler, der sich nun auf Grund experimenteller Feststellungen berechnen läßt.

Ein Vorteil der Methode liegt jedoch in dem hohen Umrechnungsfaktor: 1P → 6,8 bzw. 7,2 KMnO₄ bei der Titration mit 1/10-n. KMnO₄, welche auch einen sehr scharfen Endpunkt gestattet.

C. Die acidimetrischen Methoden: Von den 27 H-Atomen der Phosphormolybdänsäure

²⁶⁾ De Koninck-Meineke, Lehrb. d. qual. u. quant. chem. Analyse, Berlin 1904, II, 541—542.

²⁷⁾ Meineke, Angew. Chem. 1, 68 (1888); ferner: Meineke u. Wood, Chem. News 62, 68 (1890).

²⁸⁾ P. Christensen, Z. anal. Chem. 47, 529 (1908).

²⁹⁾ J. Hanamann, Z. Landw. Vers. Wesen. Österr. 3, 53 (1900).

³⁰⁾ A. H. Maude, Chem. News 101, 241 (1910).

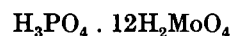
³¹⁾ K. Bube, Z. anal. Chem. 49, 524 (1910).

³²⁾ O. Herting, Chem.-Ztg. 21, 138 (1897).

³³⁾ H. Pellet, Ann. chim. appl. 6, 248 (1901); ferner: R. Woy, Angew. Chem. 16, 590 (1903), u. G. Jørgensen, Z. anal. Chem. 45, 273 (1906) und 46 370 (1907).

³⁴⁾ v. d. Pfordten, Ber. 8, 258 (1875).

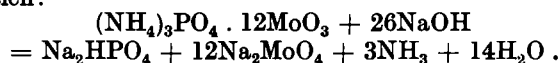
³⁵⁾ D. J. Hissink u. H. v. d. Waerden, Chem. Weekbl. 2, 179 (1905); ferner: G. H. G. Lazers, Z. anal. Chem. 47, 561 (1908).



sind nach G. Levi und E. Spelta³⁶⁾ 5 stark, 22 schwächer sauer — eine Tatsache, die einen scharfen Endpunkt der acidimetrischen Titration nicht voraussehen läßt, um so mehr als der am meisten angewandte Indicator — Phenolphthalein — sehr kohlenensäureempfindlich ist und in Gegenwart von NH₃ unscharfe Resultate gibt. Die Anwendung starker Titerflüssigkeiten, wie 1/1-n. Lösungen, wie sie O. Handy u. a.³⁷⁾ empfohlen haben, ist bereits oben als nicht empfehlenswert bezeichnet worden.

Die acidimetrische oder Pemberton'sche³⁸⁾ Methode gibt daher nur in der Abänderung von A. Neumann³⁹⁾ — Auskochen des NH₃ durch einen Überschuß an Alkali und Zurücknehmen derselben durch eine Säure gleicher Normalität — befriedigende Werte.

Wir wollen nur diesen Fall als den theoretisch einwandfreiesten betrachten. Die Reaktion geht nach der Gleichung vor sich:



Der Verbrauch an NaOH hängt natürlich von der Art des Waschens ab. Ein, mit Wasser gewaschener Niederschlag verbraucht nur obige Menge. Wird hingegen mit Neutralsalzen gewaschen, so tritt nach dem früher Gesagten das Molekül des Salzes an Stelle der HNO₃, so daß bei vollständigem Auswaschen ebenfalls obenstehende Formel in Betracht kommt. Waschen mit Alkohol dürfte die HNO₃-Moleküle nicht verdrängen, hingegen wird durch Waschen mit Ammonnitrat ein zu großer Verbrauch an Alkali eintreten. Dies mag auch der Grund der so verschiedenen Angaben sein: A. Miolati⁴⁰⁾ verlangt für die Phosphormolybdänsäure 26 Mole NaOH, dagegen Neumann (l. c.)³⁹⁾, sowie H. Kaserer und J. K. Greisenegger⁴¹⁾ 28. Nach M. A. v. Reis (l. c.)¹⁵⁾ würde man für Roheisen 23, für Stahl nur 19 Mole NaOH benötigen:

Danach ist eine maximale Differenz bis zu 2 Molen NaOH, also 7,7% P zwischen einzelnen Analytikern möglich:

Berücksichtigt man ferner das oben Gesagte über die größere Menge MoO₃ (12,23 Mole), so kann sich der Verbrauch an Natronlauge noch um weitere 0,46 Mole vermehren, i. e. 1,7%, so daß sich der Fehler in maximo auf 9,4% belaufen kann.

Damit soll keineswegs die Brauchbarkeit dieser Methoden für die Phosphatanalyse angezweifelt werden. Sind wir doch dort in der Lage, den empirischen Titer der Lösung auf Phosphate einzustellen, welche mit der größten Genauigkeit analysierbar sind. In solchen Fällen können sich die genannten Fehler auf ein Minimum reduzieren. In der Eisenanalyse aber, wo es an einer absolut genauen Methode der Phosphorbestimmung, einem „standard“, mangelt, werden Methoden, welche einen Bestandteil des A. P. M. bestimmen, dessen Mengenverhältnis zum Phosphor von fast allen Autoren als konstant bezeichnet wird, mehr am Platze sein. Es sei mir daher gestattet, meine Methode der jodometrischen Bestimmung des NH₃ im A. P. M. mit den genannten Methoden zu vergleichen.

Die nachstehende Tabelle gibt zunächst die Größe der Fehler in mg Phosphor nach den besprochenen Methoden an, wie sie durch Wägung und Ablesung entstehen. Für ersterer wurden 0,4 mg, für letztere 0,05 ccm angenommen, die Löslichkeit des Niederschlages im Waschmittel (50 ccm Wasser) wurde nach Chesneau = 0,023 mg P für Zimmertemperatur gesetzt. F_a bezeichnet den gesamten absoluten Fehler. In der letzten Horizontalreihe sind die Fehler der Methoden selbst F_m in % P berücksichtigt.

³⁶⁾ G. Levi und E. Spelta, Gazz. chim. ital. 33, (I) 207 (1902).

³⁷⁾ O. Handy, J. anal. Chem. 6, 204 (1892); ferner: F. Hundeshagen, (l. c.¹⁴⁾, R. W. Mahon, (l. c.¹³⁾, J. Ohly, (l. c.¹¹⁾.

³⁸⁾ H. Pemberton, J. Am. Chem. Soc. 1893, 382.

³⁹⁾ A. Neumann, Z. physiol. Chem. 37, 115 (1902) und 43, 32 (1904).

⁴⁰⁾ A. Miolati, Gazz. chim. ital. 33 (II), 335 (1904).

⁴¹⁾ H. Kaserer u. J. K. Greisenegger, Z. landw. Vers. Wes. Österr. 13, 795 (1910).

Fehler	Gravimetrisch		Volumetrisch		
	1) nach Finkener	2) als $Mg_2P_2O_7$	3) oxydimetr. 1 ccm $KMnO_4 = 0,091$ mgP	4) acidimetr. 1 ccm = 0,25 mgP	5) nach Artmann 1 ccm Thios. = 0,18 mgP
durch Wägung	0,0064 mgP	0,1114 mgP	—	—	—
durch Ablesen	—	—	0,0046 mgP	0,0125 mgP	0,0090 mgP
durch Löslichkeit	—	—	? ¹⁾	0,0230 mgP	0,0230 mgP
$F_a =$	0,0064 mgP	0,1114 mgP	0,0046 mgP	0,0355 mgP	0,0320 mgP
$F_m =$	1,25% P	0,8% P ²⁾	6,8% P	9,4% P	2,6% P ²⁾

¹⁾ Der Löslichkeitsfehler konnte hier nicht in Betracht gezogen werden, weil als Waschflüssigkeit saures Ammoniumsulfat (10 g + 20 ccm konz. H_2SO_4 pro l) angewandt wird, deren lösende Wirkung mir nicht bekannt war. ²⁾ Nach eigenen Beobachtungen.

Vorausgesetzt wird immer der ungünstigste Fall, also derjenige, in welchem alle Fehler nach derselben Richtung liegen, und Kompensationen ausgeschlossen erscheinen.

Um ein richtiges Bild über die hier dargelegten Verhältnisse zu bekommen, ist es aber notwendig, auch F_a in % auszudrücken, wozu wir aber die Einwäge in Rechnung ziehen müssen.

Es sei $a =$ Einwäge in Gramm, $b = \% P$, $F_a =$ mg P, dann ist F_a in $\% = \frac{10 F_a}{ab}$. Der maximale Fehler

$$F = F_m + \frac{10 F_a}{ab} \text{ in } \% P.$$

Folgende Tabelle gibt hierüber Aufschluß:

b % P		a = Gramme Einwäge		mg P	$\frac{10 F_a}{ab}$ in % P nach Methode Nr.					F in % P nach Methode Nr.				
					1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
1	0,5	0,5	1	5	0,01	2,22	0,09	0,71	0,64	1,26	3,02	6,89	10,11	3,24
0,1	0,05	2	4	2	0,03	5,57	0,23	1,78	1,60	1,28	6,37	7,03	11,18	4,20
0,01	—	4	—	0,4	0,16	27,85	1,15	8,87	8,00	1,41	28,65	7,95	18,27	10,60

Die Werte in den Kolonnen 3 sind zu niedrig, da — wie in der Fußnote¹⁾ zur früheren Tabelle bemerkt wurde — der Löslichkeitsfehler nicht bekannt ist. Da sich die Genauigkeit der Methoden nicht durch die Wahl der Einwäge nach Belieben steigern läßt, ohne daß andere Fehler ins Gewicht fallen, so wurde die Einwäge nicht über 4 g angenommen.

Aus der Tabelle ist ersichtlich:

1. Die beste Methode ist die der direkten Wägung nach Finkener.

2. Die Methode 5 eignet sich gut zur raschen Bestimmung des Phosphors. Sie ist für 0,5—1% P der Magnesiamethode (2) mindestens ebenbürtig.

3. Die Magnesiamethode (2) ist für 0,01% P nicht anwendbar.

4. Für sehr kleine Phosphormengen sind die oxydimetrische (3) und meine Methode (5) gleichwertig.

5. Die acidimetrische Methode steht gegenüber den anderen an Genauigkeit zurück.

3. Die Fällung des Ammoniumphosphormolybdats.

A. Die Molybdänlösung und die zur Fällung nötige Menge derselben

Ich habe an a. O. (l. c.)⁹⁾ eine Formel für den Molybdänzusatz angegeben. Dieselbe bezog sich aber auf andere Verhältnisse, vor allem weitaus geringere Acidität der Fällungsflüssigkeit und niedrige Temperatur (40—45°). Nach der genannten Formel ebenso wie nach Chesneau (l. c.)¹⁸⁾ würde bei größeren Einwägen ein abnorm hoher Zusatz von Molybdänreagens notwendig sein.

Wir haben uns daher von der Formel unabhängig gemacht und getrachtet, mit einem möglichst geringen Überschuß an Molybdänlösung auszukommen, um so mehr, als durch diese bei der Fällung in der Siedehitze das Mitfallen von Molybdänsäure bzw. von Ammoniumtetramolybdat ermöglicht und dadurch eine doppelte Fällung erforderlich werden würde.

Für den Molybdänzusatz kommen 4 Faktoren in Betracht:

1. Die Einwäge, 2. der HNO_3 -Gehalt, 3. der Ammoniumnitratgehalt der Lösung, 4. die Fällungstemperatur.

ad 1. Nach M. Lucas⁴²⁾ sollen auf 1 g Eisen 1,5 g MoO_3 kommen, nach Chesneau (l. c.)¹⁸⁾ ist die 3fache Menge der berechneten erforderlich, um die lösende Wirkung der Eisensalze auf den Niederschlag zurückzudrängen.

ad 2. Es ist eine bekannte Tatsache, daß aus schwach sauren Lösungen der Niederschlag Eisen mitreißt. Durch eine entsprechend höhere Säurekonzentration — bis zu 25% HNO_3 nach Meinelke (l. c.)²⁵⁾ — kann dieser Fehler bedeutend reduziert werden. HNO_3 , die die Hydrolyse des Ferrinitrats zurückdrängt, wirkt also im günstigen Sinne.

Chesneau (l. c.)¹⁸⁾ und ich (l. c.)⁹⁾ zeigten, daß schwach saure Ferrisalzlösungen eine lösende Wirkung auf den Niederschlag ausüben. Wir fanden aber, daß durch eine entsprechend größere Säurekonzentration auch bei der gleichen Molybdänmenge die Fällung vollständiger wird. Steigt die HNO_3 -Menge über 25%, so konnten wir im Filtrate noch Phosphorsäure fällen. Nach Schneider (l. c.)¹³⁾ kann die HNO_3 -Konzentration zwischen 7—30% variieren, ohne schädlich zu wirken. Hundeshagen (l. c.)¹⁴⁾ gibt an, daß auf 156 Mole HNO_3 ein Mol. MoO_3 im Überschuß vorhanden sein muß. L. Schneider (l. c.)¹³⁾ betont die Notwendigkeit, bei höherer Fällungstemperatur die Molybdänlösung verdünnter zu wählen.

Wir haben daher eine Lösung, 61,5 g MoO_3 im Liter enthaltend, genommen. Für eine P-Menge von 5 mg würde demnach der theoretische Molybdänzusatz 4,5 ccm betragen. Berücksichtigt man den nach Hundeshagen nötigen Überschuß an MoO_3 für eine etwa 20% HNO_3 -Konzentration, so ergibt sich ein weiterer Zusatz von 5 ccm, im ganzen also 9,5 ccm. Durch Anwendung von 45—50 ccm Mo-Lösung auf 1 g Einwäge und 5 mg P ist also der nach Chesneau nötige Überschuß an MoO_3 gesichert. Bei geringerem P-Gehalt und daher entsprechend hohen Einwägen wird der Molybdänzusatz pro Gramm Einwäge um 10 ccm erhöht.

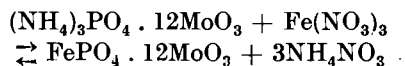
ad 3. Da Ammonsalze lösend wirken, so soll deren Überschuß nicht unnötig groß sein. Auch hierüber herrschen divergierende Meinungen. Nach Schneider (l. c.)¹³⁾ vermehrt sich die Niederschlagsmenge aus stark sauren Lösungen durch Ammoniumnitrat, er gibt daher 25 g NH_4NO_3 für 100 ccm an:

G. P. Baxter⁴³⁾ schreibt dem Ammoniumnitrat nur beschleunigende Wirkung zu. Chesneau

⁴²⁾ M. Lucas, Bll. Soc. Chim. [3] 17, 18, 144 u. 50 (1896):

⁴³⁾ G. P. Baxter, Am. Chem. J. 28, 298 (1902).

(l. c.)¹⁸⁾ berechnet für 1 g Eisen 5 g Ammoniumnitrat. Nach der Gleichung:



kommt für die Gleichgewichtskonstante die Konzentration von NH_4NO_3 in der 3. Potenz vor; daraus ist ersichtlich, daß der günstige Einfluß des Ammoniumnitrats n^3 mal größer wird, wenn sich seine Menge nur um das n -fache vermehrt. — Auch wir haben für 1 g Einwaage und 50 ccm Lösung 5 g Ammoniumnitrat angewandt.

ad 4. Für Schnellbestimmungen des Phosphors im Eisen ist nach der Mehrzahl der Literaturangaben die Temperatur nahe dem Siedepunkt die beste. A. Atterberg⁴⁴⁾ hat diese Fällungsart zuerst für Phosphatanalysen angewandt und bemerkt ausdrücklich die rasche und vollständige Fällung. M. A. v. Reis (l. c.)¹⁵⁾ fällt ebenfalls bei Eisenanalysen nahe der Siedetemperatur. Wir fällten bei etwa 95°.

B. Dauer der Bestimmung und Zeit für das Absetzenlassen.

Methode	Dauer der Best. inkl. Wägung in Minuten	Autor
oxydimetr.	45 (Stahl) 65 (Roheisen)	O. Herting (l. c.) ³²⁾
acidimetr.	30	K. Ramorino ⁴⁵⁾
„	10	W. C. Danforth ⁴⁶⁾
colorimetr.	10	R. Schröder ⁴⁷⁾
acidimetr.	8	R. W. Mahon ³⁷⁾
„	5!!	J. Ohly (l. c.) ¹¹⁾
jodometr. (aus der NH_3 -Best.)	60 70	Artmann-Preisinger.

Je länger die Flüssigkeit steht, um so größer ist die Gefahr des Mitfallens von MoO_3 bzw. Ammoniumtetramolybdat. Es genügt, während des Eintropfens der Mo-Lösung kräftig zu rühren und hierauf noch 5' auszurühren. Man läßt hierauf 5' stehen.

C. Einfluß des mitgefällten Eisens.

Die direkte Wägungsmethode ist stets durch das Mitfallen von Eisen beeinträchtigt, ein Fehler, der zwar durch die doppelte Fällung nach Carnot⁴⁸⁾ bedeutend reduziert, aber nicht aufgehoben wird. Da übriges $Fe(OH)_3$ in NH_3 etwas löslich ist, so überträgt sich der Fehler auch auf die Magnesiamethode, was bei deren niedrigen Umrechnungsfaktor sehr ins Gewicht fallen muß.

Das auf dem Filter nach dem Auflösen in NH_3 zurückbleibende Eisen ist, da es Phosphat mitreißen kann, wieder in HNO_3 zu lösen und der 2. Fällung zuzugeben. Die Methode der doppelten Fällung ist infolgedessen recht umständlich und erfordert besondere Sorgfalt, da sie sonst schlechtere Resultate gibt als die direkte Bestimmung.

H. C. Sherman und H. St. J. Hyde⁴⁹⁾ halten daher mit Recht die doppelte Fällung für überflüssig.

Ich habe seinerzeit (l. c.)⁹⁾ gezeigt, daß die Bestimmung der Phosphorsäure aus dem NH_3 -Gehalt des Niederschlages, welche darauf beruht, daß man das NH_3 durch einen Überschuß von Hypobromitlauge von bekanntem Wirkungswert zersetzt und letzteren jodometrisch zurückmißt, nur dann gelingt, wenn vor dem KJ-Zusatz die Lösung nahezu an Natriumphosphat gesättigt wird.

Das Phosphat übt also eine hemmende Wirkung auf die Reduktion des MoO_3 durch HJ aus. Es zeigte sich aber auch, daß es die gleiche Wirkung auf die Reaktion: $2Fe^{+++} + 2J^- \rightarrow 2Fe^{++} + J_2$ hat.

Folgende Versuche zeigen, in welcher Weise der Wirkungswert der Hypobromitlauge durch Ferrisalze beeinflusst und wie dieser Nachteil behoben werden kann.

⁴⁴⁾ A. Atterberg, Landw. Vers.-Stat. **26**, 423 (1881).

⁴⁵⁾ K. Ramorino, Stahl u. Eisen **22**, 386 (1902).

⁴⁶⁾ W. C. Danforth, Stahl u. Eisen **29**, 1357 (1909).

⁴⁷⁾ R. Schröder, Ebenda 1158, siehe auch: G. Misson, Chem.-Ztg. **31**, 633 (1908).

⁴⁸⁾ Carnot, Ann. d. mines [3] **9**, 5 (1893).

⁴⁹⁾ H. C. Sherman u. H. St. J. Hyde, J. Am. Chem. Soc. **22**, 652 (1900).

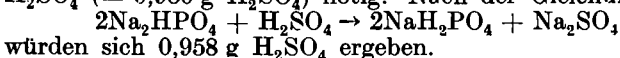
Zur Verwendung gelangten stets 5 ccm Hypobromitlauge + 0,5 g KJ und 4-n. H_2SO_4 auf ein Titrationsvolumen = 100 ccm.

Fe...	Na_2HPO_4	H_2SO_4	Thiosulfat	Anmerkung
mg	g	ccm	ccm	
0	0	10	21,90	
5	0	10	22,60	
5	7	10	21,90	nach 30' nicht nachgebläut.
10	0	10	23,10	bläut stark nach!
10	5	10	21,92	
20	7	10	21,90	nach 12' blau.
20	5	10	22,00	bläut nach 1 1/2' nach.
20	2	10	22,50	bläut sofort nach.
50	10	15	21,88	bläut nach 5' nach.

Daraus geht der Vorteil der Methode hervor, daß bei Einhaltung einer Phosphatkonzentration von 7 g in 100 ccm auch bedeutende Mengen mitgerissenen Eisens nicht stören. An der früheren Arbeit (l. c.)⁹⁾ ist auch gezeigt worden, daß mitgefällte Molybdänsäure ohne Einfluß ist.

In diesen beiden Umständen sehe ich den Hauptwert der neuen Methode.

Da steigende H_2SO_4 -Mengen die Jodausscheidung durch Ferrisalz befördern, galt es, mit einer möglichst kleinen Menge H_2SO_4 auszukommen. Andererseits aber war es notwendig, den die Jodausscheidung hemmenden Einfluß des Phosphates zu überwinden, wozu wieder mehr H_2SO_4 verbraucht werden mußte. Nach Christensen⁵⁰⁾ läßt sich die Acidität der H_3PO_4 durch ein Jodid-Jodatgemisch nicht bestimmen. Es war also experimentell die noch eben hinreichende Menge H_2SO_4 festzustellen, die den Phosphateinfluß überwindet⁵¹⁾. Für eine Konzentration von 7 g Na_2HPO_4 in 100 ccm waren hierzu 5 ccm 4-n. H_2SO_4 (= 0,980 g H_2SO_4) nötig. Nach der Gleichung:



D. Einfluß der Kieselsäure.

Die Abscheidung der Kieselsäure ist nicht nur zeitraubend; sie beeinträchtigt auch die Resultate der Phosphorbestimmung, da sie 1. leicht kleine Mengen von Phosphat bzw. Phosphorsäure (Bildung von Kieselsphosphorsäure?) einschließt.

F. Ibbotson und H. Brearley⁵²⁾ berichten über solche Erfahrungen bei Si-reichen Ferrosilicium- und Silico-Spiegeleisensorten.

2. Durch die Abscheidung mittels HCl lassen sich Chloride im Filtrate nicht vermeiden, welche aber die Fällung der Phosphorsäure beeinträchtigen. (Siehe Lucas l. c.⁴¹⁾, Maudel l. c.²⁹⁾!)

Es haben sich daher viele Autoren für das Unterbleiben der Kieselsäureabscheidung ausgesprochen, so Th. M. Drown⁵³⁾, O. Herting (l. c.)³²⁾, L. Schneider (l. c.)¹³⁾, E. R. E. Müller⁵⁴⁾, G. Berju⁵⁵⁾, W. Plücker⁵⁶⁾, die beiden letzteren für Phosphatanalysen. A. Isbert und J. Stutzer⁵⁷⁾ erwähnen bereits, daß Silicomolybdat in kaltem Wasser löslich ist, so daß K. Preis⁵⁸⁾ mit Recht die SiO_2 -Abscheidung für überflüssig erklärt, wenn der A. P. M.-Niederschlag mit kaltem Wasser gewaschen wird.

II. Experimenteller Teil.

(Gemeinsam mit J. Preisinger.)

Bereits T. T. Morell⁵⁹⁾ erwähnt ein Verfahren zur

⁵⁰⁾ Christensen, Z. anal. Chem. **36**, 81 (1897).

⁵¹⁾ Eine diesbezügliche Mitteilung meinerseits in bezug auf die Bestimmung der salpetrigen Säure ist in der Chemiker-Zeitung, Köthen, im Druck.

⁵²⁾ F. Ibbotson u. H. Brearley, Chem. News **82**, 269 (1900).

⁵³⁾ Th. M. Drown, Chem. News **60**, 20 (1889).

⁵⁴⁾ E. R. E. Müller, Chem.-Ztg. **35**, 1201 (1911).

⁵⁵⁾ G. Berju, J. f. Landw. **54**, 31 (1906).

⁵⁶⁾ W. Plücker, Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **17**, 446 (1909).

⁵⁷⁾ A. Isbert u. J. Stutzer, Z. anal. Chem. **26**, 583 (1887).

⁵⁸⁾ K. Preis, C. Bl. 1889b, 57.

⁵⁹⁾ T. T. Morell, Americ. Chem. **5**, 235 (1875).

Phosphorbestimmung im Eisen, indem er den NH_3 -Gehalt des A. P. M. colorimetrisch mit Neßlers Reagens bestimmt und daraus auf P schließt. Isbert und Stutzer (l. c.)⁵⁷) waren die ersten, welche aus der acidimetrischen Bestimmung des NH_3 im A. P. M. auf den Phosphorgehalt von Düngemitteln schlossen. Der geringe Umrechnungsfaktor $1\text{P} \rightarrow 3\text{NH}_3$ hat dieser Methode den Eingang in die Eisenanalysenpraxis verschlossen.

Aufbauend auf den im ersten Teile erörterten, zum Teil auf persönlicher Erfahrung beruhenden Grundsätzen, welche einer jodometrischen Bestimmung des Phosphors infolge des hohen Umrechnungsfaktors $1\text{P} \rightarrow 3\text{NH}_3 \rightarrow 9\text{J}$, der Unabhängigkeit von dem Mo-Gehalt des Niederschlages, dem Mitfällen des Eisens, ein günstiges Prognostikon stellten, haben wir nachstehende Methode ausgearbeitet, deren Ergebnisse durchaus befriedigende sind:

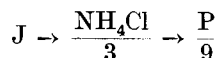
A. Angewandte Reagenzien:

1. Molybdänlösung: 150 g Ammoniummolybdat wurden kalt in 990 ccm Wasser gelöst, hierauf langsam, unter stetem Umrühren und Kühlen in 450 ccm HNO_3 (D. 1,2) gegossen und auf 2 l aufgefüllt.

2. Bromlauge: 1400 ccm gesättigtes Bromwasser wurden allmählich unter Kühlung zu 500 ccm 4-n. NaOH gegossen; 10 ccm dieser Bromlauge entsprachen 43,8 ccm $\frac{1}{20}$ -n. Thiosulfatlösung.

3. Thiosulfatlösung: 62 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{aq.}$ (Merck pr. analysi) wurden in 5 l Wasser, dem 2,5 ccm $\frac{1}{4}$ -n. NaOH zugesetzt worden waren, gelöst. Die Lösung wurde unter Paraffinöl aufbewahrt und hat ihren Titer in $2\frac{1}{2}$ Monaten nicht geändert. Dieser wurde gestellt: 1. mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; aus der Beziehung $9\text{J} \rightarrow 3\text{NH}_3 \rightarrow 1\text{P}$ ergab sich für 1 ccm = 0,000 1803 g P. 2. mit einer Salmiaklösung, welche durch Auflösen von 20 g zweimal bei möglichst niedrigerer Temperatur sublimierten, über KOH und dann über konz. H_2SO_4 getrockneten NH_4Cl in 1 l Wasser erhalten worden war. a) 10 ccm dieser Lösung ergaben beim vorsichtigen Eindampfen mit HCl und Trocknen bei 105° : 0,00199 g NH_4Cl (aus 50 ccm gerechnet!). b) Bei der Bestimmung als Platinsalmiak durch Wägung des Platins entsprachen 10 ccm = 0,020 35 g NH_4Cl .

Der NH_4Cl -Gehalt von 10 ccm wurde daher = 0,0201 g NH_4Cl gesetzt. Durch Zersetzung von 10 ccm dieser Lösung mit 10 ccm Bromlauge, Zusatz von 0,5 g KJ und 10 ccm 4-n. H_2SO_4 und Rücktitration des ausgeschiedenen Jods wurde gemäß der Beziehung:



der Titer der Thiosulfatlösung gefunden mit

$$1 \text{ ccm} = 0,000 1797 \text{ g P.}$$

Als Mittelwert für den Thiosulfattiter
1 ccm = 0,00018 g P.

4. 2-n. NaOH aus NH_3 - und nitritfreiem Merckschen NaOH.

5. 4-n. H_2SO_4 aus ebensolcher Schwefelsäure.

6. KMnO_4 -Lösung 5%.

7. $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{aq.}$ für die ersten Versuche wurde das Mercksche Präparat „pro analysi“ verwendet. Später überzeugten wir uns, daß auch das „Natriumphosphoric. puriss. cryst.“ den Anforderungen entsprach.

8. H_2O_2 -Lösung aus 30% Merckschem Hydroperoxyd, welches absolut H_3PO_4 -frei war, durch Verdünnen auf das 10 fache.

9. Waschflüssigkeit 5% NH_4NO_3 , 0,5% HNO_3 .

B. Auflösen der Proben:

Die meisten Autoren geben HNO_3 von der Dichte 1,2 an. Wir haben sowohl diese als auch solche von der Dichte 1,135 verwendet und mit letzterer sogar bessere praktische Erfahrungen gemacht. Th. M. Brown (l. c.)⁵³), J. O. Handy (l. c.)³⁷), C. B. Dudley und F. N. Pease⁶⁰), O. Herting (l. c.)³²) verwenden ebenfalls letztere Säure. Nach Herting gibt diese leichter filtrierbare Lösungen, ferner hat sie den Vorteil, daß die Gefahr

des Übersäuerns vermieden wird, und man nach einigen Minuten bereits erhitzen kann. Bei Nickelchromstahl und Spiegeleisen mußte allerdings die konzentriertere Säure angewendet werden. Daß etwa Phosphorwasserstoff infolge zu geringer Oxydationswirkung entweichen könnte, wurde bereits von Schneider (l. c.)¹³) widerlegt. Auf 1 g Probe werden etwa 25–30 ccm der Säure angewendet.

C. Oxydation:

Diese ist unerlässlich, vor allem wegen der Oxydation der phosphorigen Säure. So fanden wir in einem Roheisen, welchem nach dem Auflösen kein Oxydationsmittel zugesetzt worden war, nur $\frac{2}{3}$ der tatsächlichen Phosphormenge; KMnO_4 eignet sich nach Schneider (l. c.)¹³) am besten. Für 1 g Roheisen haben wir 5 ccm KMnO_4 angewandt. Von den vorgeschlagenen Reduktionsmitteln für das ausgeschiedene MnO_2 wurde nach E. R. E. Müller (l. c.)⁵⁴) 3% H_2O_2 verwendet. In der Regel genügte 5 ccm. Bei manganreichen Eisensorten muß der Zusatz entsprechend erhöht werden. Organische Reduktionsmittel schienen uns im Hinblick auf die sehr geteilten Meinungen über deren Einfluß auf die Fällung nicht ratsam, aus demselben Grunde vermieden wir HCl oder NH_4Cl . FeSO_4 (l. c.)⁵²), sowie H_2SO_3 (l. c.)⁴⁷) kamen wegen der bereits im 1. Teil erwähnten höheren Resultate in Gegenwart von H_2SO_4 nicht in Betracht.

D. Bestimmung des Siliciums:

Wir haben diese Bestimmung in allen Fällen durchgeführt, um den Einfluß der SiO_2 -Abscheidung auf das Resultat kennen zu lernen. Die Bestimmung erfolgte in der üblichen Weise, indem die unreine, aus HCl-saurer Lösung durch Trocknen bei 150° abgeschiedene Kieselsäure mit Fluß- und Schwefelsäure abgeraucht und SiO_2 aus der Gewichts-differenz bestimmt wurde.

Im Filtrate wurde durch zweimaliges Eindampfen mit HNO_3 die HCl verjagt, hierauf mit Molybdänlösung gefällt.

E. Ausführliche Beschreibung der Methode:

Die Probe (0,3–1 g für Roheisen, 2–4 g für Stahl) wird in HNO_3 (D. 1,135) gelöst; für 1 g etwa 25 ccm HNO_3 . Nach 3' wird erhitzt und auf die Hälfte des Volumens eingekocht. Bei Stahl kann nun sofort oxydiert werden, bei Roheisen wird vom Graphit abfiltriert und das Filter mit HNO_3 (D. 1,135) nachgewaschen. Nun werden weitere 10 ccm HNO_3 zugesetzt und 5 ccm KMnO_4 , dann wird bis zum Verschwinden der rotvioletten Farbe gekocht, hierauf mit H_2O_2 (5–10 ccm) das ausgeschiedene MnO_2 reduziert und abermals aufgeköcht bis die Flüssigkeit klar und hellbraun geworden ist. Das Volumen wird mit HNO_3 (D. 1,135) für 1 g Eisen auf 50 ccm, für 2–4 g auf 75–100 ccm gebracht. Pro Gramm Eisen setzt man 5 g NH_4NO_3 hinzu, aber auch bei kleineren Einwagen als 1 g nie weniger als 5 g NH_4NO_3 pro 50 ccm. Man erhitzt zum Sieden und nimmt vom Feuer. In die etwa 95° warme Lösung werden für 1 g Roheisen 45–50 ccm Molybdänlösung, für Stahl 40 ccm (2 g Einwage), 60 ccm (4 g Einwage) sehr langsam unter kräftigem Umrühren eingetragen, so daß die Fällung mindestens 3' beansprucht, hierauf wird 5' ausgerührt und ebenso lange stehen gelassen. Die Temperatur der Lösung ist jetzt ungefähr 40° .

Die Filtration erfolgt durch Dekantation. Nach zweimaligem Auswaschen mit der Waschflüssigkeit (9) wird der Niederschlag aufs Filter gebracht und noch 3–4 mal damit gewaschen.

Nun wird kaltes Wasser (10 – 12°) zum weiteren Auswaschen verwendet. Bei den angegebenen Mengen und Filtern von 6 cm Durchmesser wird ein 5–6 maliges Waschen zur Entsäuerung führen. Die Waschwassermenge wird in der Regel 40–50 ccm betragen.

Einstweilen werden 10 ccm Bromlauge in den Titrierkolben gebracht und mit 20 ccm Wasser verdünnt. Der Niederschlag kann nun auf zweierlei Weise weiter verarbeitet werden: 1. Er wird mit Wasser vom Filter in die Bromlauge gespritzt, der am Filter haften gebliebene Teil in möglichst wenig 2-n. NaOH gelöst und mit Wasser nachgewaschen. 2. Der Niederschlag wird samt dem Filter in den Kolben gebracht, mit dem Glasstabe in

⁶⁰) C. B. Dudley u. F. N. Pease, J. anal. Chem. 1893, 188.

der Bromlauge verteilt und unter Umschwenken gelöst. Letzteres Verfahren ist einfacher und läßt Verluste an NH_3 nicht zu. Die Versuche haben gezeigt, daß durch das Filter keine wesentlichen Differenzen entstehen:

ohne Filter gefunden % P	mit Filter titriert % P
0,0185	0,0190
0,157	0,158
0,244	0,241
1,43	1,47

Nun werden 7 g Na_2HPO_4 zugesetzt, das Volumen mit Wasser auf 80 ccm gebracht, das Phosphat durch Umschütteln gelöst, 0,5 g KJ und hierauf 10–15 ccm 4-n.

H_2SO_4 zugegeben. Das ausgeschiedene Jod wird mit $\frac{1}{20}$ -n. Thiosulfat zurücktitriert, dessen Titer entweder mit KJO_3 oder auf ein genau analysiertes Roheisen mit hohem Phosphorgehalt eingestellt wurde.

Der Wirkungswert der Bromlauge muß genau unter den gleichen Bedingungen, also auch dem Zusatz von Na_2HPO_4 , gleichem Volumen usw. auf Thiosulfat gestellt und von Zeit zu Zeit nachkontrolliert werden. Die Differenz aus dem Wirkungswert der Bromlauge und der zurücktitrierten Thiosulfatmenge $\times 0,00018$ gibt die Phosphormenge an.

Im folgenden bringen wir die mit unserer Methode (c, d) erhaltenen Resultate im Vergleich mit den gravimetrischen Methoden (a, b).

Nr.	Bezeichnung	% Si	% P				Fehler in % P von d) gegen		Anmerk.
			Gravimetrisch		Volumetrisch		a)	b)	
			a) Direkt. Wäg.	b) Mg ₂ P ₂ O ₇	c) mit SiO ₂ - Abscheid.	d) ohne SiO ₂ - Abscheid.			
1	Bremsklotz Jenbach I	1,97	1,420	1,470	1,382	1,440	+1,4	—2,1	13% Mn { 3,32% Ni 0,22% Cr
2	Bremsklotz Jenbach II	1,44	1,060	1,125	1,089	1,138	+7,4	+1,2	
3	Bremsklotz Jenbach III	1,38	0,470	0,484	0,493	0,496	+5,2	+2,4	
4	Limanovaeisen; II	2,48	0,721	0,737	0,721	0,726	+0,7	—1,6	
5	Bremsklotz Witkowitz	1,39	0,512	0,515	0,490	0,491	—4,1	—4,5	
6	Roheisen Witkowitz I/2	2,13	0,358	0,376	0,378	0,367	+2,5	—2,5	
7	Roheisen Witkowitz I/1	2,70	0,349	0,364	0,363	0,358	+2,6	—1,7	
8	Bessemer Martinroheisen Nr. IV.	1,60	0,330	0 334	0,334	0,330	0	—1,2	
9	Spiegeleisen VI.	0,48	0,247	0,251	0,230	0,243	—1,6	—3,2	
10	Hämatitroheisen III.	2,50	0,152	0,161	0,156	0,156	+2,6	—3,3	
11	Schiene II.	0,03	0,044	—	0,047	0,044	0	—	
12	Nickelchromstahl XI.	0,01	0,041	—	0,040	0,041	0	—	
13	Duisberg, weißes Eisen	0,35	0,040	—	0,038	0,039	—2,5	—	
14	Schiene I.	0,01	0,036	0,042	—	0,037	+2,7	11,9	
15	Stuhlschiene	0,09	0,030	—	—	0,030	0	—	
16	Martinstahl X.	0,02	0,026	—	0,026	0,027	+3,8	—	
17	Nickeltiegelstahl	0,006	0,019	—	—	0,019	0	—	
Mittlerer Fehler gegenüber a) aus 17 Bestimmungen							+1,2		
Mittlerer Fehler gegenüber b) aus 11 Bestimmungen								—2,6	

Aus der Tabelle geht hervor: Bei den Bestimmungen a) 1–7, 11 und 14 wurde stets der Niederschlag auf bei 110° getrocknetem Filter gewogen. Als Umrechnungsfaktoren wurden die theoretischen genommen. Die größeren Differenzen bei den genannten Bestimmungen dürften wohl in der Schwierigkeit, bei Filterwägungen eine scharfe Gewichtskonstanz zu erzielen, ihren Ursprung haben. Dagegen stimmen die gefundenen Werte, mit Ausnahme von 11 und 14, sehr gut mit der Magnesiamethode überein, welche hier in Anbetracht der größeren P-Mengen auch genau ist.

Im Mittel fallen die Bestimmungen gegenüber der direkten Wägung zu hoch, der Magnesiamethode (Mitfallen von Eisen?) zu niedrig aus. Der Magnesiaabestimmung, sowie der direkten Wägung ging stets die Abscheidung der SiO_2 voraus.

Es zeigte sich, daß unter Einhaltung der angegebenen Bedingungen eine doppelte Fällung, sowie die vorhergehende Abscheidung der Kieselsäure überflüssig ist.

Da es uns an einer absolut genau en Methode der Phosphorbestimmung im Eisen mangelt, so ist es schwer, anzugeben, mit welchem tatsächlichen Fehler unsere Methode behaftet ist. Es erscheint daher als doppelt wünschenswert, daß dieselbe in der Praxis einer Prüfung wert gehalten und nachgeprüft werde.

Wir beabsichtigen, eine experimentelle Kritik an den hier genannten Methoden anzustellen und darüber später zu berichten.

Reichenberg, im Februar 1913.

Über den Nachweis des Kaliums mit Weinsäure.

Von L. W. WINKLER, Budapest.

(Eingeg. 27./2. 1913.)

Bekanntlich besitzt Kaliumhydrotartrat in hohem Grade die Eigenschaft, übersättigte Lösungen zu bilden, so daß bei Verwendung von Weinsäurelösung als Reagens auf Kalium, die Reaktion oft versagt. Verwendet man aber die Weinsäure in Pulverform, so entsteht, wenn die Lösung nicht zu verdünnt ist, sofort der charakteristische

Weinsteinniederschlag. Gelangt nämlich in eine übersättigte Lösung auch nur ein mikroskopisches Krystall des gelösten Salzes, so wird sogleich die Salzabscheidung ausgelöst. Gewöhnliche käufliche Weinsäure enthält wenigstens in Spuren immer Kaliumhydrotartrat, wodurch die Tatsache, daß die Reaktion bei Verwendung von nicht gelöster Weinsäure nie versagt, eine ungezwungene Erklärung erhält.

Die Reaktion mit Weinsäurepulver gelangt in folgender, auf Verfassers Vorschlag auch von der ungarischen Pharmakopöekommission angenommenen Form zur Ausführung:

Man löst in 10 ccm neutraler Untersuchungsflüssigkeit (resp. in der etwa 5%igen Lösung des zu prüfenden Salzes) etwa 0,5 g krystallinisches Natriumacetat, streut dann in die Flüssigkeit nach Augenmaß 0,5 g gepulverte Weinsäure und schüttelt kräftig durch. Ist kein Kalium (Ammonium, Rubidium oder Caesium) zugegen, so ist die Lösung völlig klar, da die gepulverte Weinsäure sich äußerst rasch löst. Ist in der Lösung 0,2% Kaliumion oder mehr zugegen, so entsteht sofort der bekannte krystallinische Niederschlag. Enthält die Lösung nur 0,1% an Kaliumion, so entsteht die Reaktion erst nach 1–2 Minuten. Um sicher zu gehen, empfiehlt es sich gleichzeitig, einen blinden Versuch mit dest. Wasser oder Chlornatriumlösung auszuführen¹⁾.

Die Reaktion gelingt gleich gut mit Kaliumchlorid-, -bromid, -jodid, -nitrat, -chlorat, -sulfat usw., so auch mit organischen Salzen des Kaliums mit Ausnahme des Brechweinsteins; mit Alaun gelingt die Reaktion auch weniger gut.

Die Empfindlichkeit der Reaktion kann man in üblicher Weise durch Weingeistzusatz bedeutend erhöhen, jedoch können hierbei auch andere im verdünnten Weingeist weniger lösliche Salze zur Ausscheidung gelangen; die Reaktion ist also nur in dem Falle vollbeweisend, wenn kein Weingeist zur Anwendung gelangt. [A. 56.]

¹⁾ Auch in bei gew. Temperatur gesättigter Kaliumhydrotartrat-lösung verursacht Weinsäurepulver nach einigen Minuten einen Niederschlag, da Kaliumhydrotartrat in Weinsäurelösung weniger löslich ist, als in reinem Wasser.