

der Bromlauge verteilt und unter Umschwenken gelöst. Letzteres Verfahren ist einfacher und läßt Verluste an  $\text{NH}_3$  nicht zu. Die Versuche haben gezeigt, daß durch das Filter keine wesentlichen Differenzen entstehen:

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

Nun werden 7 g  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  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.

$\text{H}_2\text{SO}_4$  zugegeben. Das ausgeschiedene Jod wird mit  $\frac{1}{20}\text{-n}$ . Thiosulfat zurücktitriert, dessen Titer entweder mit  $\text{KJO}_3$  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  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , 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. Wág.	b) $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	c) mit $\text{SiO}_2$ -Abscheid.	d) ohne $\text{SiO}_2$ -Abscheid.	a)	b)	
1	Bremsklotz Jenbach I . . . . .	1,97	1,420	1,470	1,382	1,440	+1,4	-2,1	
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 1/2 . . . . .	2,13	0,368	0,376	0,378	0,367	+2,5	-2,5	
7	Roheisen Witkowitz 1/1 . . . . .	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	13% Mn
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	—	{3,32% Ni 0,22% Cr}
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  $110^\circ$  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 (Mittelfall von Eisen?) zu niedrig aus. Der Magneisabestimmung, sowie der direkten Wägung ging stets die Abscheidung der  $\text{SiO}_2$  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 genauen Methode der Phosphorbestimmung im Eisen mangelt, so ist es schwer, anzugeben, mit welchem tatsächlichem 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. 1918.)

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 Natrumacetat, 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 auszuführen<sup>1)</sup>.

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.]

<sup>1)</sup> Auch in bei gew. Temperatur gesättigter Kaliumhydrotartratlösung verursacht Weinsäurepulver nach einigen Minuten einen Niederschlag, da Kaliumhydrotartrat in Weinsäurelösung weniger löslich ist, als in reinem Wasser.