

In gleicher Weise wird bei Zusatz von Ammoniak zu einem Gemisch von Phenol und Formaldehyd ebenfalls Hexamethylentetramin gebildet, gleichgültig, ob das Phenol oder das Ammoniak zuerst oder zuletzt zugegeben wird. In Gegenwart des Phenols setzt sich 1 Mol. Hexamethylentetramin an 3 Mol. Phenol und liefert Hexamethylentetramintriphenol: $C_6H_{12}N_4 \cdot 3 C_6H_5OH$ ²²⁾.

Unter Einwirkung von Wärme zersetzt sich letztere Verbindung und macht große Mengen Ammoniakgas frei, wobei schließlich ein harter, nicht schmelzbarer Körper zurückbleibt. Das Ammoniak kann jedoch alsbald auf neue Mengen Formaldehyd wirken und die Reaktion wiederholen, so daß eine geringe Menge Ammoniak ausreicht, um als Katalysator für alles vorhandene Formaldehyd zu wirken und die ganze Reaktion zum Abschluß zu bringen, wonach in dem Endprodukt freies Ammoniak enthalten ist.

Die allgemeine Reaktion scheint die gleiche zu sein, mag man Ammoniak und Formaldehyd in Verbindung mit Phenol verwenden, oder mag man Phenol unmittelbar auf Hexamethylentetramin reagieren lassen, oder mag man Hexamethylentetramintriphenol durch Erhitzung zersetzen. In letzterem Falle ist das erhaltene Produkt indessen sehr porös und stellt keine genügend homogene kolloidale Masse dar, wie sie für technische Zwecke erforderlich ist. Aus dem Grunde, diesen Mangel zu beseitigen, ist es durchaus notwendig, eine etwas größere Menge von Phenol oder einen anderen geeigneten ähnlichen Stoff zu verwenden. Einiger Überschuß von Phenol oder einem geeigneten festen Lösungsmittel führt daher zu technischen Resultaten, die sich in anderer Weise bei der Verwendung von Hexamethylentetramintriphenol nicht erzielen lassen.

Beitrag zur maßanalytischen Calciumbestimmung.

Von Dr. Th. Döring.

(Eingeg. 2./8. 1912.)

Vor längerer Zeit berichteten Dr. Dupré jun. und E. Müller¹⁾ über die Verwendung von oxalsäuren Salzen zur Titerstellung von Kaliumpermanganatlösungen. Unter anderem prüften sie auch das Calciumoxalat auf seine Brauchbarkeit zu dem genannten Zwecke, wobei sie dieses Salz in üblicher Weise durch Vermischen heißer Lösungen von Chlorcalcium und Ammoniumoxalat darstellten und seinen Reinheitsgrad nach dem Auswaschen und Trocknen sowohl auf gewichtsanalytischem Wege als auch nach der bekannten oxydimetrischen Methode ermittelten. Auffälligerweise war nun der von ihnen maßanalytisch bestimmte Calciumoxalatgehalt des untersuchten Präparates stets um mehr als 2% niedriger als der gravimetrisch festgestellte. Dupré und Müller glaubten, dies darauf zurückführen zu müssen, daß die vor der Titration mit Kaliumpermanganatlösung vorzunehmende Zersetzung des Calciumoxalates durch verdünnte Schwefelsäure nicht vollständig verlief.

Wenn dem so wäre, würde hierdurch aber auch die Zuverlässigkeit der titrimetrischen Calciumbestimmungsmethode in Frage gestellt werden, welche ihrer raschen und bequemen Durchführbarkeit wegen in der Praxis sehr häufig angewendet wird. Es schien mir daher im allgemeineren Interesse zu liegen, diese in den meisten Lehrbüchern der analytischen Chemie und der Maßanalyse beschriebene oxydimetrische Methode der Calciumbestimmung auf ihre Brauchbarkeit und ihre Genauigkeit zu prüfen, für welche zahlenmäßige analytische Belege meines Wissens bisher noch nicht erbracht worden sind.

Als Ausgangsmaterial für die Untersuchung diente eine schwach salzsäure Lösung von chemisch reinem Chlorcalcium, deren Gehalt an Calcium auf das genaueste gewichts-

analytisch ermittelt worden war. In abgemessenen Raumteilen dieser Lösung wurden die titrimetrischen Calciumbestimmungen ausgeführt. Der Titer der hierzu benutzten $\frac{1}{10}$ -n. Kaliumpermanganatlösung, von welcher 1 ccm 0,002 0065 g Calcium entsprach, wurde im Laufe der Untersuchung sowohl auf jodometrischem Wege als auch mittels Sörensen'schen Natriumoxalats wiederholt kontrolliert; er blieb unverändert. Die zur Anwendung gelangenden Pipetten, Büretten und Meßkolben waren genau justiert.

Zunächst wurde die maßanalytische Bestimmung des Calciums in der Weise vorgenommen, daß das aus heißer, schwach ammoniakalischer Lösung durch Ammoniumoxalat gefällte Calciumoxalat nach hinreichend langem Stehen abfiltriert, mit tunlichst wenig heißem Wasser chlorfrei gewaschen und dann noch feucht mit Wasser in das zur Fällung benutzte Becherglas zurückgespült wurde. Die dem Filter noch anhaftenden Niederschlagsteilchen wurden durch wiederholtes Auftropfen von warmer verdünnter Schwefelsäure (1:5) und Nachwaschen mit heißem Wasser in Lösung gebracht, wobei das Durchlaufende in dem die Hauptmenge des Calciumoxalates enthaltenden Becherglase aufgefangen wurde. Nachdem die trübe Flüssigkeit mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure²⁾ und einer zur Lösung des entstehenden Calciumsulfates mehr als ausreichenden Menge Wasser versetzt worden war, wurde sie auf etwa 70° C. erhitzt und dann mit der $\frac{1}{10}$ -n. Kaliumpermanganatlösung in ziemlich rascher Tropfenfolge bis zur eben bestehen bleibenden leichten Rosafärbung titriert. Das Volumen der titrierfertigen Lösung betrug bei Bestimmung 1 bis 8 ca. 175 ccm, bei Bestimmung 9 bis 14 ca. 350 ccm.

Die Resultate der so ausgeführten Calciumbestimmungen sind in folgender Tabelle I zusammengestellt.

Tabelle I.

Nummer der Bestimmung	Angewandte Menge des Calciums g	Zur Titration verbrauchte Menge $\frac{1}{10}$ -n. Kaliumpermanganatlösung ccm	Gefundene Menge des Calciums g	Differenz zwischen der gefundenen und der angewandten Menge des Calciums g
1.	0,0241	12,02	0,0241	+0,0000
2.	0,0329	16,38	0,0329	±0,0000
3.	0,0389	19,32	0,0388	-0,0001
4.	0,0506	25,22	0,0506	±0,0000
5.	0,0676	33,62	0,0675	-0,0001
6.	0,0765	38,17	0,0766	+0,0001
7.	0,0942	46,87	0,0940	-0,0002
8.	0,1074	53,34	0,1070	-0,0004
9.	0,1261	62,38	0,1252	-0,0009
10.	0,1509	74,77	0,1500	-0,0009
11.	0,1639	81,21	0,1630	-0,0009
12.	0,1657	82,60	0,1657	±0,0000
13.	0,1837	90,86	0,1823	-0,0014
14.	0,2012	99,85	0,2004	-0,0008

Wie sich aus diesen analytischen Belegen ergibt, ist die Genauigkeit der auf dem beschriebenen oxydimetrischen Wege ausgeführten Calciumbestimmungen eine durchaus befriedigende; sofern die zu bestimmenden Calciummengen kleiner als 0,1 g sind, kommt sie sogar der nach den üblichen gravimetrischen Verfahren zu erzielenden völlig gleich. Liegen größere Calciummengen vor, so liefert diese titrimetrische Bestimmungsmethode meist ein wenig zu niedrige Resultate. Durch eine unvollständige Zersetzung der Calciumoxalatniederschläge durch die verdünnte Schwefelsäure kann dies aber keinesfalls bedingt sein, da die titrierfertigen Lösungen sämtlich vollkommen klar waren.

Wahrscheinlich wird dieser geringfügige Fehlbetrag dadurch verursacht, daß bei dem ziemlich viel Wasser erfordernden Auswaschen beträchtlicher Calciumoxalatniederschläge merkbare Mengen des Calciumsalzes in Lösung

²²⁾ Tollens u. Moschatos, Liebigs Ann. 272, 280; Wohl, Ber. 19, 1892; Tollens, Ber. 17, 643; Carl Goldsmidt, S. 29, Verlag Friedrich Cohn, 1903; Cambier, Brochet, Compt. rend. 120, 557; Lebach, Angew. Chem. 22, 1600 (1909); Beilstein, Handb. organ. Chemie [3] 2, 651.

¹⁾ Angew. Chem. 15, 1244 (1902).

²⁾ Die Gesamtmenge der angewandten verd. Schwefelsäure belief sich bei Bestimmung 1 bis 9 auf 25 ccm, bei Bestimmung 10 und 11 auf 30 ccm und bei Bestimmung 12—14 auf 40 ccm.

gehen³⁾. Zum Teil mag er auch auf die von K. Schröder⁴⁾ beobachtete, durch Mangansulfat vermittelte Beteiligung des Luftsauerstoffes an der Oxydation der Oxalsäure zurückzuführen sein, welche sich um so mehr geltend machen dürfte, je größer die mit Kaliumpermanganatlösung zu titrierende Oxalsäuremenge und damit auch die Menge des hierbei entstehenden Mangansulfates ist.

Der Betrag, um welchen die bei der Bestimmung größerer Calciummengen nach dieser maßanalytischen Methode erhaltenen Resultate hinter den auf gewichtsanalytischem Wege ermittelten zurückbleiben, beläuft sich bei den Bestimmungen 8 bis 14 durchschnittlich auf 0,49% der vorhandenen Calciummenge, ist also kaum von praktischer Bedeutung. Gleichwohl dürfte es sich in solchen Fällen empfehlen, nur aus einem aliquoten, zweckmäßigerweise weniger als 0,1 g Calcium enthaltenden Teile der zu untersuchenden Lösung das Calcium als Oxalat abzuscheiden und dieses der Titration zu unterwerfen. Hierzu reicht dann stets eine Bürettenfüllung von 50 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Kaliumpermanganatlösung aus.

Eine weitere Reihe von maßanalytischen Calciumbestimmungen wurde nach der sog. Restmethode ausgeführt. Die abgemessene Menge der Chlorcalciumlösung wurde in einem Meßkolben hinreichend mit Wasser verdünnt und dann in heißem Zustande mit einer Ammoniumoxalatlösung gefällt, welche zuvor durch Übersättigung einer überschüssigen, genau gemessenen Menge richtig stehender $\frac{1}{10}$ -n. Oxalsäurelösung mit Ammoniakflüssigkeit bereitet worden war⁵⁾. Nach mehrstündigem Stehen in der Wärme wurde die Flüssigkeit bis auf Zimmertemperatur abgekühlt, mit Wasser bis zur Marke des Kolbens verdünnt, gehörig durchgeschüttelt und nach eingetretener Klärung durch ein trockenes Filter filtriert. Gleiche Raumteile des Filtrates wurden dann mit Wasser und je 25 ccm verdünnter Schwefelsäure versetzt, auf etwa 70° C. erhitzt und hierauf mit der $\frac{1}{10}$ -n. Kaliumpermanganatlösung titriert. Das Volumen der titrierfertigen Lösung betrug stets 200 ccm.

Eine ungünstige Beeinflussung der Titration durch die in dieser Lösung befindliche, aus dem Chlorcalcium stammende Salzsäure, deren Menge sich übrigens in keinem Falle auf mehr als 0,2 g in 100 ccm Lösung belief, findet nach Cl. Zimmermann⁶⁾ bei Abwesenheit von Eisensalzen nicht statt. Dar von einigen Analytikern empfohlene Zusatz von Mangansulfat zu der zu titrierenden Lösung wurde daher unterlassen, zumal das Mangansulfat, wie bereits erwähnt wurde, eine Beteiligung des Luftsauerstoffes an der Oxydation der Oxalsäure begünstigt und infolgedessen zu einem Minderverbrauch an Kaliumpermanganat Veranlassung geben kann.

Die Resultate der in dieser Weise ausgeführten Calciumbestimmungen sind in folgender Tabelle II zusammengestellt.

Wie aus diesen analytischen Belegen hervorgeht, fielen die Resultate der nach der sog. Restmethode ausgeführten titrimetrischen Calciumbestimmungen sämtlich um nicht unerhebliche Beträge (durchschnittlich um 1,20% der vorhandenen Calciummenge) zu hoch aus. Auf Grund diesbezüglicher Literaturangaben⁷⁾ glaubte ich anfänglich, dies darauf zurückführen zu müssen, daß bei der in der Hitze vorgenommenen Fällung des Calciumoxalates die überschüssige Ammoniumoxalatlösung eine partielle, mit einem Oxalsäureverlust verbundene Zersetzung erlitten hatte. Einige blinde Versuche zeigten mir aber, daß eine derartige Zersetzung unter den bei der Calciumfällung innegehaltenen Arbeitsbedingungen nicht stattfand.

³⁾ Nach F. Kohlrausch (Z. physikal. Chem. 64, 129 [1908]) vermögen 100 Teile Wasser von 18° 0,554 mg Calciumoxalat zu lösen. — Ammoniumoxalathaltiges Wasser, in welchem das Calciumoxalat praktisch unlöslich ist, kann im vorliegenden Falle natürlich nicht zum Auswaschen verwendet werden.

⁴⁾ Z. öff. Chem. 16, 270 (1910).

⁵⁾ Auf je 10 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Oxalsäurelösung wurden 1,5 ccm der gewöhnlichen verd. Ammoniakflüssigkeit zugesetzt, also etwa sechsmal so viel, als zur Neutralisation theoretisch erforderlich war.

⁶⁾ Ber. 14, 779 (1881); Liebigs Ann. 213, 305 (1882).

⁷⁾ Gmelin-Krauts Handbuch der anorganischen Chemie, 7. Aufl., Bd. I, Abt. 3, S. 779.

Tabelle II.

Nummer der Bestimmung	Ange- wandte Menge des Calciums	Menge der $\frac{1}{10}$ -n. $H_2C_2O_4$ -Lösung, vorhanden in der zur Fällung des Calciums angewandten Ammoniumoxalat-lösung	Zur Titra- tion ver- wendeter Anteil des Filtrats vom Calciumoxalat	Zur Titra- tion dieses Flüssig- keitsanteils verbrauchte Menge $\frac{1}{10}$ -n. $KMnO_4$ -Lö- sung (im Mittel)	Gefundene Menge des Calciums	Differenz zwischen der gefun- denen und der ange- wandten Menge des Calciums
	g	ccm		ccm	g	g
15.	0,0259	50,00	$\frac{2}{5}$	14,76	0,0263	+0,0004
16.	0,0328	50,00	$\frac{1}{4}$	8,35	0,0333	+0,0005
17.	0,0427	50,00	$\frac{2}{5}$	11,41	0,0431	+0,0004
18.	0,0510	50,00	$\frac{2}{5}$	9,75	0,0514	+0,0004
19.	0,0574	40,00	$\frac{2}{8}$	4,11	0,0583	+0,0009
20.	0,0761	100,00	$\frac{2}{5}$	24,60	0,0773	+0,0012
21.	0,1100	100,00	$\frac{2}{5}$	17,84	0,1112	+0,0012
22.	0,1384	100,00	$\frac{2}{5}$	12,10	0,1400	+0,0016
23.	0,1657	100,00	$\frac{2}{5}$	6,62	0,1674	+0,0017
24.	0,1905	150,00	$\frac{3}{10}$	16,15	0,1930	+0,0025
25.	0,2212	140,00	$\frac{5}{12}$	11,85	0,2238	+0,0026
26.	0,2510	150,00	$\frac{2}{5}$	9,39	0,2539	+0,0029
27.	0,3121	200,00	$\frac{1}{5}$	8,56	0,3154	+0,0033
28.	0,4707	250,00	$\frac{1}{5}$	2,68	0,4747	+0,0040

Die dieser indirekten maßanalytischen Calciumbestimmungsmethode anhaftende Fehlerquelle konnte also nur darin zu suchen sein, daß das Calciumoxalat bei seiner Bildung einen gewissen Teil des in Lösung verbliebenen überschüssigen Ammoniumoxalates mit niederriß oder adsorbierte und ihn so der im Filtrat erfolgenden Zurückmessung des Oxalsäureüberschusses mit $\frac{1}{10}$ -n. Kaliumpermanganatlösung entzog.

Bewiesen wurde dies durch die in Tabelle III zusammengestellten Ergebnisse einer weiteren Reihe von Calciumbestimmungen, welche ebenfalls nach der vorbeschriebenen sog. Restmethode, aber mit der Abänderung ausgeführt wurden, daß das wie vorher gefällte Calciumoxalat schließlich quantitativ auf das Filter gebracht und bis zum Verschwinden der Chlorreaktion mit Wasser ausgewaschen wurde, wobei Filtrat und Waschwasser in einem Meßkolben aufgefangen und mit Wasser bis zur Marke des Kolbens verdünnt wurde. Abpipettierte gleiche Raumteile der gründlich durchgeschüttelten Flüssigkeit wurden dann nach Zugabe von 25 ccm verdünnter Schwefelsäure und Verdünnung auf 200 ccm wieder bei etwa 70° C. mit $\frac{1}{10}$ -n. Kaliumpermanganatlösung titriert.

Tabelle III.

Nummer der Bestimmung	Ange- wandte Menge des Calciums	Menge der $\frac{1}{10}$ -n. $H_2C_2O_4$ -Lösung, vorhanden in der zur Fällung des Calciums angewandten Ammoniumoxalat-lösung	Zur Titra- tion ver- wendeter Anteil vom Filtrat und Wasch- wasser	Zur Titra- tion dieses Flüssig- keitsanteils verbrauchte Menge $\frac{1}{10}$ -n. $KMnO_4$ -Lö- sung (im Mittel)	Gefundene Menge des Calciums	Differenz zwischen der gefun- denen und der ange- wandten Menge des Calciums
	g	ccm		ccm	g	g
29.	0,0459	50,00	$\frac{3}{8}$	10,21	0,0457	-0,0002
30.	0,0640	100,00	$\frac{1}{3}$	22,60	0,0646	+0,0006
31.	0,0765	100,00	$\frac{1}{5}$	12,40	0,0762	-0,0003
32.	0,0895	100,00	$\frac{3}{10}$	16,67	0,0892	-0,0003
33.	0,1019	100,00	$\frac{2}{5}$	19,56	0,1025	+0,0006
34.	0,1413	100,00	$\frac{3}{20}$	4,39	0,1419	+0,0006
35.	0,1571	150,00	$\frac{1}{5}$	14,25	0,1580	+0,0009
36.	0,1784	150,00	$\frac{3}{20}$	9,12	0,1790	+0,0006
37.	0,2012	150,00	$\frac{3}{20}$	7,51	0,2005	-0,0007

Die sog. Restmethode liefert also nur dann hinreichend genaue Resultate, wenn die Zurückmessung der zur Fällung des Calciums nicht verbrauchten Oxalsäuremenge in einem aliquoten Teile der Flüssigkeit erfolgt, welche beim Abfiltrieren und gründlichen Auswaschen des Cal-

ciumoxalates erhalten wird. Durch die Notwendigkeit, den Calciumoxalatniederschlag vollständig auswaschen zu müssen, büßt aber diese sog. Restmethode ihren Hauptvorteil, die rasche Durchführbarkeit, ein. Zieht man außerdem in Betracht, daß man zur Ausführung dieses Bestimmungsverfahrens im Besitze zweier richtig stehender Normallösungen sein muß, zur Ausführung der direkten oxydimetrischen Bestimmungsmethode aber nur eine einzige und noch dazu sehr titelbeständige Normallösung benötigt, die auch sonst noch in der technischen Analyse ausgedehnte Anwendung findet, so dürfte man das letztgenannte Verfahren zur maßanalytischen Bestimmung des Calciums wohl in jedem Falle bevorzugen.

Freiberg i. Sa.

Kgl. Bergakademie (Laboratorium für angewandte Chemie).

Die Bestimmung der Phosphorsäure in Thomasmehlen.

Von Dr. M. POPP.

(Mittellung der landwirtschaftlichen Versuchsstation Oldenburg.)

(Eingeg. 19./8. 1913.)

In seinem Handbuch der Quantitativen Analyse gibt A. CLAßEN auf S. 42 der 5. Auflage zur Fällung der Phosphorsäure aus Natriumphosphat folgendes an: „Um genaue und übereinstimmende Resultate zu erhalten, ist es erforderlich, die Fällung unter bestimmten Konzentrationsverhältnissen zu bewirken.“ Vergleicht man die von ihm angewandten Mengen von Magnesiumchlorid, Ammoniumchlorid und Ammoniak mit den Mengen, die allgemein bei der Düngemittelanalyse benutzt werden, so findet man fast genau die gleichen Mengenverhältnisse, vorausgesetzt, daß die Magnesiamischung im Liter 55 g Magnesiumchlorid, 70 g Chlorammonium und 45 g Ammoniak (NH_3) enthält.

Da die meisten der untersuchten Düngemittel in den zur Analyse verwendeten Lösungen größere oder geringere Mengen Kalk enthalten, benutzt man seit GLASER (1885) einen Zusatz von citronensaurem Ammoniak, wodurch die Hauptmenge des Kalkes in Lösung gehalten wird. Geringe Kalkmengen fallen allerdings stets mit aus, und zwar wohl als Tricalciumphosphat. Dafür entzieht sich aber eine geringe Menge Phosphorsäure der Ausfällung. (Vgl. hierzu Landw. Vers.-Stat. 62, 3 [1905], wo umfangreiche Literaturangaben.) Da die hierdurch entstehenden Fehler sowohl positiv, wie negativ sind, gleichen sie sich nahezu vollkommen aus; die Citratmethode ist also eine Kompensationsmethode.

Lfd. Nr.	Lorenz-Methode	Eisencitratmethode nach POPP	Salzsäureverf. mit SiO_2 -Abscheidg.	nach Lorenz im Niederschlag	
				der Eisencitratmethode	der Methode der SiO_2 -Abscheidg.
1	20,08	20,46	20,49	19,75	19,76
2	13,16	13,36	13,50	12,98	12,94
3	19,11	19,40	19,49	18,89	18,85
4	13,67	13,87	13,97	13,36	13,40

H. NEUBAUER hat nun vorgeschlagen, die Citratmethode insbesondere für die Untersuchung der Thomasmehle fallen zu lassen und dafür die LORENZ'sche Methode einzuführen. (Landw. Vers.-Stat. 82 [1913].) Er glaubt, bewiesen zu haben, daß die Citratmethode stets zu hohe Werte liefert. Denn wenn er den Magnesium-Ammonium-Phosphatniederschlag in Salpetersäure auflöst und die Lösung nach LORENZ fällt, findet er Werte, welche nied-

riger sind, als die durch die Magnesiafällung erhaltenen, aber mit den direkt nach LORENZ erhaltenen übereinstimmen.

Ich habe seine Versuche nachgeprüft, kann die Resultate jedoch nicht bestätigen. Beispielsweise fand ich bei einigen Thomasmehlen vorstehende Werte (Tabelle) für den Prozentgehalt an löslicher Phosphorsäure.

Demnach sind die Werte, welche nach LORENZ in den Citratmagnesianiederschlägen gefunden werden, nicht nur niedriger als die bei den Magnesiafällungen erhaltenen, sondern sie sind auch niedriger als die ersten LORENZbestimmungen. Die Differenzen betragen 0,18–0,34%.

Man erhält aber auch geringere Werte, wenn man die aufgelösten Magnesianiederschläge nochmals mit Citratmagnesiamischung fällt. Diese Befunde waren auch zu erwarten. Denn da in der Tat etwas Phosphorsäure bei der Magnesiafällung gelöst bleibt, muß man bei einer zweiten Fällung in Lösungen, die ganz anders zusammengesetzt sind als vorher, andere, niedrigere Resultate erhalten.

Daß das Ausfallen von Kalk nicht die einzige Fehlerquelle bei den Magnesiafällungen bildet, geht aus folgenden Versuchen hervor:

Rund 16 g Dinatriumphosphat wurden zu 1 l gelöst. 50 cm dieser Lösung wurden mit 4 cm 50%iger Citronensäurelösung und mit steigenden Mengen kohlen-saurem Kalk versetzt; nach Eintritt der Lösung des Kalkes wurde mit Wasser zu 100 cm aufgefüllt. Der Kalkzusatz entsprach 0–0,50 g CaO , was einem Gehalt von 0–50% löslichem Kalk in einem Thomasmehl mit rund 16% Phosphorsäure gleichkam. In je 50 cm dieser Lösungen wurde die Phosphorsäure gefällt, und zwar nach der Eisencitratmethode in der von mir angegebenen Ausführung. Die Resultate sind im Mittel die folgenden:

CaO %	P_2O_5 %	CaO %	P_2O_5 %
0	16,14	30	16,32
10	16,22	35	16,33
15	16,27	40	16,36
20	16,29	45	16,33
25	16,30	50	16,44

Man erkennt also ein deutliches Ansteigen der Werte bei wachsendem Kalkzusatz. Nach LORENZ wurde in der kalkfreien Lösung 16,36% gefunden. Hieraus geht hervor, daß die mit Magnesiafällung erhaltenen Werte erst dann mit den nach der LORENZ'schen Methode erhaltenen übereinstimmen, wenn die Lösung größere Mengen Kalk enthält. Es muß also zwischen Kalk und Phosphorsäure eine Kompensation stattfinden. Wenn man ferner eine Citratlösung anwendet, welche die doppelte Menge Citronensäure als gewöhnlich enthält, so findet man zu niedrige Werte, z. B. in einer kalkfreien Lösung nach LORENZ 16,34%, bei Magnesiafällung mit gewöhnlicher Citratlösung 16,25% und mit doppelter Menge Citronensäure in der Citratlösung 16,01%. Bei einer Lösung mit 50% Kalk wurden gefunden nach LORENZ 16,37%, mit der schwächeren Citratlösung 16,46% und mit der stärkeren Citratlösung 16,22%.

Auch Magnesia kann leicht aus der Magnesiamixtur mit ausgefällt werden, so daß der Niederschlag durchaus nicht die gleichmäßige Zusammensetzung des Ammoniummagnesiumphosphates besitzt. Gleichwertige Resultate wird man darum nur dann erhalten, wenn man die Phosphorsäurefällung stets unter ganz genau gleichen Bedingungen ausführt.

Durch alle diese Ausführungen dürfte erwiesen sein, daß die Citratmagnesiafällung der Phosphorsäure eine Kompensationsmethode ist. Wenn nun aber trotzdem übereinstimmende Werte mit der LORENZ'schen Methode gefunden werden, wie in unserem ersten Beispiel, so ist dies ein Zeichen dafür, daß nach LORENZ zu wenig Phosphorsäure gefunden wird. [A. 169.]