erhitzt, dann mit Benzol ausgezogen, gibt eine ungefärbte oder höchstens gelb gefärbte Lösung, welche eine tief roth-braune Fluorescenz besitzt. Indulin, Nigrosin.

Löslich in Alkohol mit tiefblauer Farbe, auf Zusatz von Salzsäure wird dieselbe grünlich, auf Zusatz von Natronlauge braun. Mit Benzol erhält man keine Fluorescenz. Schwefelsäure löst roth-braun. Rosanilin- oder Diphenylamin-blau.

4. Colonne.

Die alkoholische Lösung mit Salzsäure versetzt wird braun-roth. Indophenol.

5. Colonne.

Die alkoholische Lösung ist bläulich-roth mit einer prächtigen, intensiven, zinnoberrothen Fluorescenz. Magdalaroth.

6. Colonne.

Die bläulich-rothe alkoholische Lösung zeigt eine grünlich-gelbe Fluorescenz, die auf Zusatz von Salzsäure verschwindet. Die Lösung wird gelb. Primerose (alkohollöslich) (Methyleosin).

Die blau-rothe alkoholische Lösung zeigt eine ziegelrothe Fluorescenz, die auf Zusatz von Salzsäure verschwindet. Die Lösung wird orange. Cyanosin.

7. Colonne.

Der gepulverte Farbstoff, mit Zink und Ammoniak reducirt, gibt eine gelbe Lösung, die auf Filtrirpapier blaue Flecken erzeugt. Indigo.

Ueber die Bestimmung der Phosphorsäure mit Hülfe einfacher Methoden sind eine ganze Reihe von Mittheilungen erschienen.

Den Phosphorsäuregehalt von Thomasschlacken bestimmt C. Brunnemann*), indem er 10 g Schlacke in einem 400 bis

*) Chem.-Ztg. 9, 1335; 11, 19; vom Verfasser im Sonderabdruck eingesandt. Vergleiche hierzu auch die Mittheilungen von B. Kosmann „Ueber die Bestimmung der Phosphorsäure in Schlacken, bezw. neben Eisen und Thonerde“ (Chem.-Ztg. 10, 52) und von J. Klein „Zur Bestimmung der Phosphorsäure in Thomasschlacken“ (Chem.-Ztg. 10, 341 und 721), welche Material zur Beurtheilung der Einzelheiten des oben mitgetheilten Verfahrens enthalten.

500 cc fassenden Bechergläse mit 30 bis 50 cc Wasser digerirt, 80 bis 100 cc concentrirte Salzsäure, 50 cc Salpetersäure, schliesslich 10 cc concentrirte Schwefelsäure zusetzt und eine halbe bis dreiviertel Stunde kocht. Alsdann wird die heisse Flüssigkeit in einen Literkolben, der etwa 400 cc heisses Wasser enthält, gegossen und das Becherglas mit heissem Wasser ausgespült. Man verdünnt zur Lösung etwa abgeschiedenen Gypses auf etwa 900 cc, lässt erkalten, füllt zur Marke auf, lässt absetzen, nimmt 50 cc der klaren Flüssigkeit und verdampft dieselben auf dem Wasserbade bis zur Entfernung der überschüssigen Salzsäure und Salpetersäure. Die freie Schwefelsäure wird vorsichtig mit verdünntem (1:5) Ammoniak abgestumpft, bis der Rückstand in der Schale eine braune Färbung angenommen hat. Man verdunstet nun zur Trockne, erhitzt zur Abscheidung der Kieselsäure eine halbe Stunde lang im Luftbade auf 110°C ., giesst auf den Rückstand 10 cc concentrirte Salpetersäure, rührt mit einem Glasstabe tüchtig um, fügt noch 40—50 cc kochendes Wasser zu, filtrirt, wäscht und fällt aus der Lösung die Phosphorsäure nach der Molybdänmethode.

Die Methode bestimmt sowohl den als Phosphorsäure wie den als Phosphoret in der Schlacke enthaltenen Phosphor. Nach G. Kennepohl*) ist die Menge des letzteren**) im Thomasphosphat sehr gering; nur in einem unter neun Fällen fand er durch die Schmelzmethode ständig 0,25 % Phosphorsäure mehr als beim einfachen Aufschliessen mit Salzsäure, bei welchem in allen acht weiteren Fällen kein Phosphor in den aufgeschlossenen Rückständen mehr zu finden war. Er hält daher das folgende, seit 2 Jahren in der Versuchsstation zu Darmstadt gebräuchliche Verfahren für ausreichend: 10 g Schlacke werden in einen 500 cc Kolben gebracht, mit Alkohol befeuchtet (um ein Anhaften des Pulvers zu verhüten), 40 cc Salzsäure vom specifischen Gewicht 1,12 nebst 40 cc Wasser hinzugefügt, und dann im Wasserbade mindestens eine halbe Stunde lang erhitzt. Nach dem Erkalten und Auffüllen wird filtrirt; vom klaren Filtrate werden 25 cc ohne vorherige Kieselsäureabscheidung direct nach Zusatz von Ammonitrat mit Molybdän-

*) Chem.-Ztg. 11, 1089.

**) entsprechend der Differenz im Phosphorsäuregehalt a) bei einfacher Behandlung des Phosphats mit Salzsäure, b) beim Aufschliessen desselben mit kohlensaurem Natronkali und Salpeter.

lösung versetzt, circa 15 Minuten bei etwa 80°*) erwärmt, nach dem Erkalten filtrirt, der Niederschlag mit ein wenig Salpetersäure enthaltendem, kaltem Wasser ausgewaschen**), in kalter 2½ procentiger Ammoniak-Flüssigkeit gelöst und mit Magnesiamixtur gefällt. Eine vorhergehende Abscheidung der Kieselsäure ist nach dem Verfasser ganz unnöthig. Die zur Wägung gelangte pyrophosphorsaure Magnesia erwies sich stets rein, respective frei von Kieselsäure und Eisen. Durch das vorgeschriebene Auswaschen soll nämlich selbst etwa ausgeschiedenes kieselmolybdänsaures Ammon gelöst und vom phosphormolybdänsauren Ammon getrennt werden. Für Phosphorite, die mit concentrirter Salzsäure aufgeschlossen werden, ist die Zulässigkeit der Nichtabscheidung der Kieselsäure schon früher an der Versuchsstation Darmstadt erprobt worden. In ganz ähnlicher Weise schliesst auch E. Thilo***) die Thomasschlacken auf, doch oxydirt er die salzsaure Lösung, aus welcher auch er die Kieselsäure nicht abscheidet, mit Salpetersäure oder mit chlorsaurem Kali.†) Die Bestimmung der Phosphorsäure nimmt Thilo indirect vor, indem er den Molybdän-Niederschlag in titrirtem Ammoniak ††) löst, und den Ueberschuss des letzteren zurückmisst. Bezüglich der Einzelheiten dieses Verfahrens kann hier wohl auf das Original Bezug genommen werden. C. Mohr †††) erhebt gegen diese Methoden den Einwurf, dass bekanntlich Salzsäure die völlige Ausfällung der Phosphorsäure mit Molybdänflüssigkeit beeinträchtigt, und empfiehlt die von Albert herrührende Aufschliessung mit 2 procentiger Schwefelsäure. Nach ihm werden 2 g Substanz nach und nach mit 100 cc dieser verdünnten Schwefelsäure in einem Mörser mit Ausguss angerieben und vollständig in ein 100 cc-Kölbchen geschlämmt. Nach einstündiger Digestion unter wiederholtem Schütteln ist die Aufschliessung eine vollständige. 10 cc der filtrirten Lösung, entsprechend 0,2 g Substanz, werden nun mit einer 1 procentigen Lösung von Ferrocyankalium so lange versetzt, bis das Eisen ausgefällt ist und ein Tropfen der Flüssigkeit mit essigsaurem Uran eine leichte

*) Bei dieser Temperatur wird momentan die durch Eisenoxydul reducirte Molybdänsäure oxydirt und der vorhin grün gefärbte Niederschlag sofort gelb.

**) bis die ablaufende Waschflüssigkeit nicht mehr gelb sondern ungefärbt ist.

***) Chem.-Ztg. 11, 193.

†) Im letzteren Fall muss das freie Chlor ausgekocht werden.

††) Dasselbe ist ungefähr so gestellt, dass 1 cc 0,0669 g Molybdänniederschlag zu lösen vermag.

†††) Chem.-Ztg. 11, 417.

Röthung gibt, dann setzt man essigsaures Natron zu und titirt mit Uran wie bekannt. Bei den Phosphatschlacken verfährt man in gleicher Weise; hier riecht die Flüssigkeit nach Schwefelwasserstoff und enthält schwefelsaures Eisenoxydul. Man fällt daher mit 1procentiger Lösung von Ferridcyankalium, von dem ein Ueberschuss nicht stört, und verfährt weiter wie angegeben. Die blaue Farbe der Flüssigkeit stört nicht das Erkennen der Endreaction des Urans mit Ferrocyau; wenn man die jedesmalige Probe mit dem Glasstabe auf dem Teller etwas ausbreitet, so ballt sich das Berlinerblau sehr bald zusammen, und man erkennt dann deutlich die röthliche Färbung des Ferrocyaurans.

Auch G. Loges*) verwendet zum Aufschliessen der Thomasschlacke Schwefelsäure. Nach ihm werden 10 g Phosphatmehl in einer Porzellanschale mit möglichst wenig Wasser befeuchtet, dann mit so viel verdünnter (1:1) Schwefelsäure angerührt, dass das Calciumoxyd in Gyps übergeht und Carbonate und Sulfide zersetzt sind. Zu der ziemlich fest gewordenen Masse setzt man langsam unter beständigem Rühren 50 cc concentrirte Schwefelsäure. Die Reaction ist sehr heftig. Die Masse wird jetzt auf einem Sand- oder Luftbade bis zum Rauchen der Schwefelsäure unter jeweiligem Umrühren so lange erhitzt, bis ein dünner, gleichmässiger Brei entstanden ist ($\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde). Man lässt etwas abkühlen, verdünnt mit Wasser, bringt das aufgeschlossene Phosphat in einen vorher halb mit Wasser gefüllten Literkolben, füllt nach dem Erkalten auf, filtrirt, fällt mit Molybdän und verfährt wie gewöhnlich. Auch Loges hält eine Oxydation der Schlackelösung vor dem Zusatz der Molybdänflüssigkeit nicht für erforderlich, da der Salpetersäuregehalt der letzteren ausreichend wirkt.

Während die vorstehenden Methoden eine besondere Abscheidung der Kieselsäure nicht in's Auge fassen, hält J. H. Vogel**) eine solche bei kieselensäurereichen Silicaten doch für erforderlich. Er lässt auf 0,5 g***) der Substanz 50 cc einer verdünnten Salzsäure vom specifischen

*) Repert. f. analyt. Chemie 7, 85.

**) Vergl. „Ueber Thomasschlacke“ Repert. f. analyt. Chemie 7, 469 und „Eine neue Methode zur quantitativen Bestimmung der Phosphorsäure in der Thomasschlacke“ ebendasselbst 568.

***) Da das Grobmehl weniger Phosphorsäure zu enthalten pflegt, als das Feinmehl der Thomasschlacke, so muss man darauf achten, eine gute Durchschnittsprobe abzuwiegen. Man bewirkt dies, indem man die zur Untersuchung erhaltene Probe auf einem Bogen Glanzpapier mit Hilfe eines Glasstabes ausbreitet, und nun mit letzterem durch Striche in eine Anzahl gleicher Felder theilt. Von jedem derselben wird nun eine kleine Menge zur Analyse entnommen.

Gewicht 1,030—1,025 unter bisweiligem Umrühren 24 Stunden lang einwirken. Nach 16—24 Stunden ist nur noch etwas Kohle, sowie eine geringe Spur gallertartige Kieselsäure ungelöst. Jetzt wird abfiltrirt, mit weiteren 50—60 cc derselben verdünnten Säure ausgewaschen, das Filtrat in einer Porzellan- oder Platinschale zur Trockne verdunstet, $\frac{1}{2}$ Stunde lang im Luftbade auf 108—110° erwärmt, nach dem Erkalten mit 10 cc concentrirter Salpetersäure angerührt, 20—25 cc heisses Wasser zugefügt, abfiltrirt, und das Filtrat mit Molybdän gefällt. Die auch hierbei sich noch lösenden Spuren Kieselsäure sind ohne Einfluss auf das Resultat. Die Anwendung verdünnter Salpetersäure zum Lösen der Thomasschlacke hat dem Verfasser verschiedentlich einen Mindergehalt an Phosphorsäure (bis 0,7 %), diejenige verdünnter Schwefelsäure (1:5) stets nur 90—95 % der Gesamt-Phosphorsäure in der Schlacke ergeben.

Im Anschlusse hieran können die Mittheilungen von J. S. Wells*) über eine rasche Methode zur Bestimmung der Phosphorsäure in Düngemitteln hier wohl erwähnt werden.

Zur Bestimmung des Bleigehaltes in Zinnlegirungen übergiesst man nach Y. Schwartz**) 1 g der möglichst fein ausgewalzten Blei-Zinnlegirung mit 20 cc concentrirter Salzsäure und erwärmt gelinde. In der Regel ist nach $\frac{1}{2}$ Stunde die Legirung unter Rücklassung von Antimon gelöst. Behufs Lösung des letzteren setzt man Bromwasser bis zur Gelbfärbung zu, kocht das überschüssige Brom fort, verdünnt zu 100 cc, lässt erkalten und giesst unter starkem Umschwenken in dünnem Strahle in eine Lösung von 40 g käuflichem, krystallisirtem Schwefelnatrium in 150 cc Wasser. Nachdem sich das Schwefelblei abgesetzt hat, giesst man die überstehende Flüssigkeit durch ein Filter und wäscht den Niederschlag mit verdünntem Schwefelammonium (1 Volum Schwefelammonium aus 10 procentigem Ammoniak und 9 Volum Wasser). Filter und Niederschlag bringt man in eine Porzellanschale, bedeckt mit einem Trichter, lässt 10 cc Salpetersäure von 1,5 specifischem Gewicht und, nachdem die erste heftige Einwirkung vorüber ist, 5 cc concentrirte Schwefelsäure zufließen. Hierauf erwärmt man auf Asbestpappe mit kleiner Flamme eine halbe Stunde oder bis der Schaleninhalt farblos oder schwach bräunlich geworden, lässt erkalten, spritzt den Trichter mit 50 procentigem Weingeist ab, verdünnt damit auf etwa 100 cc, wäscht wie gewöhnlich, glüht und wägt. Das gewogene Bleisulfat, mit basisch

*) Journal of the Chemical Society 47, 185.

**) Chem.-Ztg. 12, 52.