Zu meinen bisherigen Blutstudien verwendete ich Ochsen- und Trut-
hahnblut. Aus beiden Blutarten sind die genannten Farbstoffe dargestellt
und zwar nicht nur zu mikroskopischen Reactionen, sondern in grösseren
Quantitäten, so dass ich bald zur Elementaranalyse des krystallinischen
Farbstoffes schreiten kann.

Ueber die Darstellung dieser Farbstoffe aus dem Blute erwähne ich
hier nur, dass dazu Wasser, Alkohol, Aether und Ammoniak unter be-
stimmten Temperatur-Verhältnissen in Anwendung kommen. Ich entziehe
erst dem Blute den amorphen Farbstoff, erhalte dabei einen Blutrück-
stand, der die schönsten Häminkrystalle gibt, und aus diesem ziehe ich
dann den krystallinischen Farbstoff aus.

Ueber das Verhältniss dieser Farbstoffe zu den Blutkrystallen, wie
überhaupt zum Hämoglobin, maasse ich mir noch kein bestimmtes Urtheil
an, so wichtig auch gerade eine Entscheidung darüber wäre. Nur muss
ich darauf hinweisen, dass W. Preyer auf's Bestimmteste angibt, dass
in der Asche von reinen Blutkrystallen nur Eisenoxyd nachzuweisen sei.
Dieses Factum berechtigt zum Schluss, dass in den neuen Blutkrystallen
nur der krystallinische Blutfarbstoff enthalten sein muss.

Hiermit breche ich diese briefliche Mittheilung ab, mir vorbehaltend,
in meiner schon angekündigten Schrift «Vorschrift zur Untersuchung ver-
dächtiger Flecke auf Blut und Samen» auf die angedeuteten Thatsachen
in möglichster Ausführlichkeit einzugehen.

Tiflis, 20. März 1872.

Ueber die verschiedenen Methoden der Phosphorsäure-Bestim- mung neben Eisenoxyd, Thonerde, Kalk und Magnesia.

Von

J. V. Janovsky,

Assistent am k. deutschen Polytechnikum zu Prag.

Alle Methoden, welche die Trennung der Phosphorsäure von Eisen-
oxyd, Thonerde, Kalk und Magnesia bezwecken, zerfallen in zwei Ab-
theilungen und zwar umfasst die erste alle diejenigen Methoden, welche
eine Abscheidung der Phosphorsäure a priori gestatten, wohingegen die
zweite jene, bei denen eine vorläufige Abscheidung der Phosphorsäure, in

Verbindung mit Eisenoxyd und Thonerde, von Kalk und Magnesia nöthig ist. Die letzteren Methoden sind in der Regel da anzuwenden, wo es sich um gleichzeitige Bestimmung der Basen handelt. Die Anzahl dieser Methoden ist viel bedeutender und darum handelt es sich hauptsächlich um die Abscheidung der Phosphorsäure von Eisenoxyd und Thonerde, da überdies die Trennung von Kalk und Magnesia in den meisten Fällen gleich bleibt und keine grossen Schwierigkeiten bietet.

Die Beurtheilung verschiedener Methoden hat nur dann einen Werth, wenn die Controlversuche unter gleichen Umständen vorgenommen werden, und wenn sie sich alle auf ein bestimmtes Maass beziehen. Als Maassstab zur Beurtheilung der Trennungsmethoden bediente ich mich der directen Phosphorsäurebestimmungsmethode, da es ja schliesslich immer darauf ankommt, die Phosphorsäure als phosphors. Ammon-Magnesia abzuscheiden; um aber auch unter gleichen Umständen zu arbeiten, bediente ich mich einer Normallösung, von welcher ich bei jedem Versuche eine gleiche Anzahl von Cubiccentimetern verwendete; bei der Normallösung nahm ich das Verhältniss des Eisenoxydes und der Thonerde zur Phosphorsäure so, dass ein genügender Ueberschuss der genannten Oxyde zugegen war, da dies der in der Praxis am meisten vorkommende Fall ist.

Die Normallösung bereitete ich nun folgendermaassen:

19,760 Grm. von reinem phosphorsauren Natron ($2 \text{ NaO}, \text{HO}, \text{PO}_5 + 24 \text{ aq.}$), dessen Gehalt an Phosphorsäure ich mit der directen Methode bestimmte (und welcher 20,446 Proc. betrug, wobei ich die Correctur von 1 Mgrm. pro 54 CC. Filtrat in Anwendung brachte*), wurden in einen Literkolben gebracht, in Wasser gelöst und dann mit einem Ueberschusse von Eisenchlorid-, Chloraluminium-, Chlorcalcium- und Chlormagnesium-Lösung (deren beiläufiger Gehalt mir bekannt war) versetzt, nachträglich so viel Salzsäure zugefügt, als eben zur Lösung der gebildeten Phosphate nöthig war, und schliesslich mit Wasser bis zu 1000 CC. verdünnt.

Der Gehalt an Phosphorsäure war mir bekannt und er betrug pro Liter 4,0401 (100 Thl. $2 \text{ NaO}, \text{HO}, \text{PO}_5 + 24 \text{ aq.}$ entsprechen 20,446, folglich entspr. 19,760 4,0401.)

Die Basen bestimmte ich nach dem Fresenius'schen Verfahren. (Modificat. der Otto'schen Methode.)

*) Ich nahm 20,446 als Mittel einiger übereinstimmender Versuche.

Die Analyse ergab pro Liter

Phosphorsäure (berechnet) . . .	4,040.
Eisenoxyd	16,957.
Thonerde	20,474.
Kalk	10,244.
Magnesia	11,058.

Auf die vorhin beschriebene Art bereitete ich mir einige Liter, davon wurden immer 100 CC. zu jeder Bestimmung verwendet.

Als Correctur für den Verlust, der durch die Löslichkeit der phosphors. Ammon-Magnesia bedingt ist, bediente ich mich der von Fresenius festgestellten: 1 Mgrm. Niederschlag pro 54 CC. Filtrat.*)

1. Indirecte Methode nach Sonnenschein.

Das ursprüngliche ältere Verfahren (Journ. f. prakt. Ch. Bd. LIII. S. 343) wurde von Fresenius modificirt (Zeitschr. f. analyt. Ch. Bd. III. 446). Ich führte die Methode derart aus, dass ich 100 CC. der Normallösung mit einem Ueberschuss von molybdäns. Ammon, dem ich früher Salpetersäure zugesetzt hatte, auf 40° C. erwärmte und diese Temperatur 24 Stunden erhielt. Nachdem ich mich durch Uebersättigung einer klaren Probe mit molybdäns. Ammon überzeugt hatte, dass alle Phosphorsäure ausgefällt worden, brachte ich den Niederschlag auf's Filter, wo er mit Wasser, dem ich molybdäns. Ammon und etwas Salpetersäure (20 HO, — 1 NH₄ O, Mo O₃, — 5 HO, NO₅) zugesetzt, ausgewaschen wurde.

Der so behandelte Niederschlag wurde dann in 5 CC. Ammon gelöst, das Filter mit kaltem Wasser gewaschen und die Lösung mit Magnesia-solution behandelt.

Dabei erhielt ich folgende Resultate:

	a.	b	c.
Gewicht der pyrophosphors. Magnesia			
mit Correctur	0,63002	0,62944	0,6308
Gew. der PO ₅ (statt 0,404) . . .	0,402973	0,402670	0,403485
Also statt 100 PO ₅	99,75	99,67	99,87
Im Mittel	99,76.		

*) Vergleiche hierzu Kissel, vergleichende Untersuchungen über die gewichts- und maassanalytische Bestimmungsmethoden der Phosphorsäure. Diese Zeitschr. 8, S. 173. — Fresenius, Neubauer und Luck, Ueber die besten Methoden der Analyse der künstlichen Dünger. Diese Zeitschr. 10, S. 134. R. F.

Die Verlustquellen sind unbedeutend — die Ausfällung ist immer dann eine vollständige, wenn ein genügender Ueberschuss von molybdäns. Ammon da ist — und wenn man nur etwas geübt in derartigen Bestimmungen ist, so wird man nie zweimal ausfällen müssen. — Handelt es sich um eine genaue Bestimmung der Phosphorsäure neben relativ viel Eisenoxyd, so ist diese Methode ausschliesslich anzuempfehlen. Der einzige Uebelstand ist der, dass man die Basen in einer getrennten Portion bestimmen muss.

Die Sonnenschein'sche Methode war besonders in letzterer Zeit der Gegenstand vieler Untersuchungen, so dass es geradezu unnütz wäre, noch jetzt ihre Brauchbarkeit weiter beweisen zu wollen.

2. Indirecte Bestimmung der Phosphorsäure nach Girard mit metallischem Zinn.

Das Verfahren von Girard (Compt. rend. 54, S. 468) ist eine Modification des Reissig'schen,*) ausgedehnt auf die Gegenwart von Eisenoxyd und Thonerde.

Bei dieser Methode ist es nöthig, dass die Lösung eine salpetersaure sei. Diese Lösung wird nun im Wasserbade erwärmt und die (4—6 fache nach Girard) 6—8 fache Menge Stanniol (bezogen auf die Menge der Phosphorsäure) zugesetzt; man fährt mit dem Erwärmen so lange fort bis sich der Niederschlag gut abgesetzt hat. — Alle Phosphorsäure, Zinnoxyd, etwas Eisenoxyd und Thonerde bleiben im Niederschlage. — Man filtrirt dann, wäscht kalt und löst den Niederschlag in möglichst wenig Königswasser in der Wärme, versetzt die Lösung mit Ammon, dann Schwefelammonium im Ueberschusse und digerirt einige Zeit.

Der gebildete Niederschlag wird dann abfiltrirt und im Filtrate die Phosphorsäure mit Magnesiasolution gefällt.

Die drei bestübereinstimmenden Versuche ergaben:

*) Die Methode von Reissig (Journ. f. prakt. Chem. LXIX. 269) ist eine Anwendung der Phosphorsäure-Bestimmung nach Reynoso (Lieb. u. Kopp 1851 als Trennung von den Oxyden der 3. und 4. Gruppe. — Girard bewies, dass sie bei Gegenwart von grösseren Mengen Eisen und Thonerde unanwendbar sei, da ein Theil derselben in den Zinnniederschlag übergeht, was Reissig nicht beachtete; darum modificirte er das Verfahren in obiger Weise.

	a.	b.	c.
Gewicht der phosphors. Magnesia mit			
Correctur	0,62920	0,62856	0,62960
Daraus berechnete Phosphorsäure .	0,402439	0,402050	0,402717
In Procenten statt 100	99,64	99,51	99,68
Im Mittel	99,61.		

Die Resultate sind fast so hoch wie bei der Sonnenschein'schen Methode, jedoch ist dies nicht von der Richtigkeit der Methode, sondern von den Verunreinigungen des käuflichen Zinns bedingt. Auch richtet sich die Differenz verschiedener Bestimmungen nach der Menge des angewandten Zinns. Da das käufliche Zinn Arsen enthält, so wird dies mit der Phosphorsäure als arsensaures Zinn gefällt und man findet dann im Niederschlage der phosphors. Ammon-Magnesia stets deutliche Spuren von Arsensäure, deren Menge natürlich im directen Verhältniss zur Menge des angewandten Zinnes steht, und da man genöthigt ist, wenigstens die 6—8fache Menge der muthmaasslichen Phosphorsäure zu nehmen, so wird dadurch die Fehlerquelle vergrössert.

Da die Lösung, die ich verwendete, eine salzsaure war, so musste ich sie in eine salpetersaure überführen; ich erreichte dies durch wiederholtes Eindampfen mit Salpetersäure. (Nach 6maligem Eindampfen erhielt ich erfahrungsgemäss eine chlorfreie Flüssigkeit).

Was die Quantität des Zinns anbelangt, so wendete ich die 6fache Menge an, da bei der 4fachen (Girard gibt an 4—5) mir es nie gelang, die Phosphorsäure vollkommen abzuscheiden. (Es bezieht sich die Quantität des Zinns auf die muthmaassliche Menge der Phosphorsäure.) Mehr anzuwenden ist darum nicht rathsam, weil einerseits viel Verunreinigungen in die Lösung gebracht werden, andererseits auch mehr Eisenoxyd und Thonerde mitgerissen wird.

Diese Methode eignet sich mehr zur Bestimmung der Phosphorsäure, da die Bestimmung der Basen durch die Verunreinigungen des käuflichen Zinns sehr erschwert wird. Wenn man bei dieser Methode richtig verfährt, so darf der Eisenniederschlag nur gering sein; es ist ferner rathlich, nur einen geringen Ueberschuss von Salpetersäure zuzusetzen und ebenso das Zinn in feinen Streifchen anzuwenden, da sonst die Einwirkung viel zu stürmisch vor sich geht, — auch ist es nöthig, das Erwärmen 4—5 Stunden fortzusetzen, da sich der Niederschlag sonst sehr schwer absetzt.

3. Trennungsmethode nach F. J. Otto.

Diese Methode wurde ursprünglich für die Trennung der Phosphorsäure von Thonerde vorgeschlagen und erst später auch auf Eisenoxyd übertragen (Berz. Jahresb. 1870). Fresenius wendete sie modificirt auch für die Trennung der Phosphorsäure von Eisen, Thonerde, Kalk und Magnesia an.

Diese Methode wird in der Art ausgeführt, dass man zunächst die Phosphorsäure mit Eisenoxyd und Thonerde, letztere als bas. essigs. Salze, abscheidet. Aller Kalk und alle Magnesia befinden sich dann im Filtrate. Der Niederschlag wird in wenig (verdünnter) Salzsäure gelöst, mit einer sehr concentrirten Weinsäurelösung im Ueberschuss versetzt und mit Ammon übersättigt. Nach dem Erkalten fällt man die Phosphorsäure mit Magnesiasolution.

Den Niederschlag filtrirte ich nach 12 Stunden ab,*) löste ihn in Salzsäure und fällte, nachdem ich eine ganz geringe Menge Weinsäure zugesetzt, die phosphors. Ammon-Magnesia mit Ammon.

Dabei erhielt ich:

	a.	b.	c.
An pyrophosphors. Magnesia	0,62972	0,62818	0,62934
Phosphorsäure	0,402794	0,401822	0,402540
Statt 100 PO ₅	99,70	99,505	99,64

Der Verlust ist hier etwas grösser, als bei der Sonnenschein'schen Methode, da man die Phosphorsäure zweimal ausfällen muss, jedoch sind die Differenzen nicht bedeutend. Die Methode gewährt aber den grossen Vortheil, dass man auch das Eisenoxyd und die Thonerde etc. neben der Phosphorsäure bequem bestimmen kann.

Bei dieser Bestimmung ist es unumgänglich nothwendig, die Thonerde und das Eisen mit der Phosphorsäure früher abzuscheiden, da ja

*) Nach Städeler (Kopp u. Lieb. 1857, S. 665) ist es angezeigt, den Niederschlag zur Zerstörung der org. Substanz im Porzellantiegel zu glühen, den Rückstand im Wasserbade mit Salzsäure zu digeriren und aus der Lösung mit Ammon die phosphors. Ammon-Magnesia abzuscheiden, da immer etwas basisch-weinsäure Magnesia mitgefällt wird (vergl. hierzu Fresenius, Anleit. zur quant. Anal., 5. Aufl., S. 135, 6. Aufl., S. 159. R. F.). Das ist zwar immer der Fall, aber ebenso richtig ist es (was auch Städeler angibt), dass immer Spuren von Eisen und Thonerde mitgefällt werden, man also auch beim zweitemaligen Fällen eine sehr geringe Menge Weinsäure zusetzen muss, dann wird keine Thonerde und auch keine merkliche Spur bas. weins. Magnesia mehr gefällt.

die Gegenwart des Kalkes es unmöglich macht, sogleich mit Weinsäure zu trennen. Zur Lösung des Eisen- und Thonerdeniederschlagcs ist eine womöglich geringe Menge Salzsäure anzuwenden. Ob man eine genügende Menge von Weinsäure zugesetzt hat, erkennt man an der Färbung der mit Weinsäure versetzten und mit Ammon übersättigten Flüssigkeit; diese muss hellgelb sein und nur dann kann man sicher sein, dass sich nicht mit der Phosphorsäure geringe Mengen von Thonerde und Eisen niedergeschlagen haben. Die Weinsäure ist in concentrirter Lösung zu verwenden. Es ist unumgänglich nothwendig, den Niederschlag von phosphorsaurer Ammon-Magnesia noch einmal zu lösen, da er stets eine geringe Menge von basisch weinsaurer Magnesia enthält (Otto gibt an, dass dies nur dann nöthig wäre, wenn der Niederschlag von körniger Beschaffenheit sei). Um über diesen Punkt in's Klare zu kommen, stellte ich Versuche an; diese ergaben mir immer zu hohe Resultate, wenn die Ausfällung nur einmal vorgenommen wurde; — ich erhielt:

	a.	b.	c.
Pyrophosphor. Magnesia	0,63604	0,63304	0,6322
Phosphors.	0,406870	0,404879	0,4044
Statt 100	100,695	100,20	100,099

Der Niederschlag bei a war von körniger Beschaffenheit, die Niederschläge von b und c aber normal.

Die Bestimmung nach Otto ist für jeden Fall anwendbar, wo ein Ueberschuss von Eisenoxyd und Thonerde vorhanden ist, kann aber selbst bei geringeren Mengen der genannten Oxyde verwendet werden, wenn man der Lösung vor der Abscheidung mit essigs. Natron eine (eventuell titrirte) Eisenchloridlösung zusetzt.

Jedoch ist die Methode nicht in dem Falle räthlich, wenn ein sehr grosser Ueberschuss von Eisen und Thonerde vorhanden ist, da die praktische Ausführung Schwierigkeiten bietet und auch die Genauigkeit der Methode leidet, indem man eine sehr grosse Menge von Weinsäure anwenden muss, welche zu einer nachträglichen Bildung von viel Ammonsalz Anlass gibt, das dann lösend auf den Phosphorsäure-Niederschlag einwirkt.*)

*) Ich kann nicht umhin, darauf aufmerksam zu machen, dass die Erfahrungen des Verfassers mit denen von F. Knapp (d. Zeitschr. 4, 151) im Widerspruche stehen. R. F.

4. Methode von Fresenius.*)

Dem Uebelstande, den ich eben erwähnte, hat Fresenius dadurch abgeholfen, dass er einen Theil des Eisens im Voraus abschied.

Es ist dies eine wesentliche Modification der Otto'schen Methode, welche in allen Fällen sehr geeignet ist, wo ein grosser Ueberschuss von Eisenoxyd vorhanden ist; dabei gestattet sie eine leichte Bestimmung der Basen neben der Phosphorsäure.

Ich kann dieses Verfahren als bekannt voraussetzen, da jetzt fast alle Bestimmungen nach demselben ausgeführt werden.

Die wesentlichsten Punkte sind die Reduction des Eisenchlorids zu Chlorür und dann die partielle Oxydation mit Chlorwasser; bei letzterer ist besonders darauf zu achten, dass man nur so lange Chlorwasser zusetzt, bis die Lösung röthlich erscheint. (Siehe ält. Meth. von Fresenius, Journ. f. p. Ch. XLV., S. 266.)

Das weitere Verfahren ist nun folgendes: Im Niederschlage befindet sich alle Thonerde, alle Phosphorsäure, jedoch nur der Antheil des Eisens, der durch Chlorwasser oxydirt wurde. (Das Eisen und die Thonerde als bas. phosphorsaure, resp. essigsäure Salze.) Der Niederschlag wird in HCl gelöst, die Lösung mit schwefligsaurem Natron reducirt und das Eisen als Oxyduloxydhydrat gefällt. Das Filtrat enthält dann die Thonerde und Phosphorsäure neben Aetzkali etc.; man versetzt es mit einem geringen Ueberschuss von Salzsäure und trennt die Phosphorsäure nach Otto.

	a.	b.	c.
Gewicht der pyrophosphors. Magnesia			
mit Correctur	0,62904	0,62874	0,62920
Daraus Phosphorsäure	0,402358	0,4021774	0,4024614
Statt 100	99,59	99,55	99,618

Diese Methode ist immer vorzuziehen, wenn es sich um Abscheidung der Phosphorsäure neben grossen Mengen von Eisenoxyd und Thonerde handelt; der grosse Vortheil ist der, dass sie eine leichte Bestimmung des Eisens und der Thonerde gestattet. Man hat hauptsächlich darauf zu achten, dass man nicht zu viel Chlorwasser zusetzt, damit nicht un-

*) Diese Methode ist der älteren Fresenius'schen ähnlich; sie unterscheidet sich von ihr aber durch die Trennung der Phosphorsäure von Thonerde, F. bezweckt diess mit Chlorbaryum und Ammon (nach Wackenroder); die Methode wurde im Journal f. prakt. Chem. XLV., S. 263 veröffentlicht.

nützerweise mehr Eisen oxydirt wird als nöthig ist um alle Phosphorsäure zu binden.

Ob man genügend viel Chlorwasser zugesetzt hat, erkennt man an der röthlichen Färbung, deren Erscheinen durch die Bildung von basischsaurem Eisenoxyd bedingt ist. Der vom Chlorwasser nicht oxydirte Theil des Eisens geht natürlich in das Filtrat über.

Ebenso wie bei der Otto'schen Methode hat man zur Lösung des Niederschlages wenig Salzsäure anzuwenden — hier besonders, da man mit Aetzkali neutralisiren muss. — Auch hier ist eine doppelte Ausfällung der Phosphorsäure rathlich.

Im Anschluss an die neuere Methode von Fresenius will ich noch sein ursprüngliches Verfahren besprechen. Es unterscheidet sich von dem neuen hauptsächlich durch die Trennung der Phosphorsäure von Thonerde. Die partielle Abscheidung des Eisens wird ebenso wie beim neuen bezweckt, das alkalische Filtrat, welches alle Phosphorsäure und Thonerde enthält, wird nach der Neutralisation mit Salzsäure, mit Ammon übersättigt und nachträglich so lange Chlorbaryumlösung zugesetzt, als noch ein Niederschlag gebildet wird. Die Flüssigkeit wird dann einige Zeit kalt digerirt.

Im Niederschlage befindet sich sämtliche Phosphorsäure und Thonerde, erstere theils an Thonerde, theils an Baryt gebunden; man bringt den Niederschlag auf ein Filter, wäscht ihn mit kaltem Wasser aus und löst in Salzsäure. Die Lösung übersättigt man mit kohlensaurem Baryt und versetzt dann mit Aetzkali unter mässigem Erwärmen, lässt absitzen, fällt in der überstehenden Flüssigkeit den in Lösung übergegangenen Baryt mit etwas kohlensaurem Natron und filtrirt. Die Phosphorsäure ist nun an Baryt gebunden. Man löst den Niederschlag in Salzsäure, entfernt den Baryt mit Schwefelsäure, übersättigt mit Ammon und fällt schliesslich mit Magnesiasolution. Die Trennung nach Wackenroder bietet in der praktischen Ausführung einige Schwierigkeiten, auch birgt sie grössere Verlustquellen wie aus Folgendem ersichtlich ist.

	a.	b.	c.
Gewicht der pyrophosph. Magnesia			
mit Correctur	0,62806	0,62848	0,62722
Daraus Phosphorsäure	0,401732	0,4020008	0,401182
	99,435	99,50	99,30

Die Differenz erscheint nicht so gross, wenn man das complicirte Verfahren von Wackenroder bedenkt. Besonders schliesst die Trennung

mit kohlen. Baryt und Aetzkali eine bedeutendere Fehlerquelle in sich, da das Auswaschen grösserer Mengen von schwefelsaurem Baryt sehr unvollkommen von Statten geht. Auch nimmt diese Methode viel Zeit in Anspruch, so dass ihr die neuere jedenfalls vorzuziehen ist.

5. Trennungsmethode von H. Rose (auch anwendbar bei Gegenwart von Thonerde.)

Die ursprüngliche Methode von H. Rose (Poggendorff, Ann. 76, S. 218) ist bei Gegenwart der Thonerde unanwendbar, sie wurde aber von ihm selbst modificirt für die Anwesenheit von Thonerde. (Journ. f. prakt. Ch. XLVIII. 252, — Monatsber. d. Berl. Acad. 1849, S. 42.)

Rose bezweckt die Trennung der Eisen- und Thonerde-Phosphate von Kalk und Magnesia mit kohlen-saurem Baryt. Den Niederschlag, der alle Phosphorsäure, das Eisenoxyd, die Thonerde nebst überschüssigem Barytsalz enthält, löst man in Salzsäure und entfernt den Baryt mit Schwefelsäure. Zur Trennung der Phosphorsäure von Thonerde und Eisen wendet H. Rose die Berzelius'sche Methode an.

Zu diesem Behufe wird die von Baryt freie salzsaure Lösung mit kohlen-saurem Natron neutralisirt und sammt dem Niederschlage zur Trockene verdampft, der Rückstand mit der gleichen bis anderthalbfachen Menge reiner Kieselsäure und der 6fachen Menge kohlen-saurem Natron vermischt, in einen Platintiegel gebracht und zur Rothgluth erhitzt, — die zusammengesinterte Masse wird dann mit Wasser aufgeweicht, behufs der Abscheidung der Kieselsäure und des kieselsauren Thonerde-natrons mit kohlen-saurem Ammoniak behandelt und nach längerem Stehen filtrirt, — das Filtrat wird zunächst mit Salzsäure (schwach), dann mit Ammon (stark) übersättigt und schliesslich die Phosphorsäure mit Magnesia-solution gefällt.

Die Beleganalysen ergaben mir folgende Resultate:

Gewicht der pyrophosphorsauren

Magnesia	0,62802	0,62840	0,62860
Phosphorsäure	0,40171	0,401949	0,402142
Statt 100	99,43	99,49	99,54.

Die Phosphorsäure wird mit kohlen-saurem Baryt vollkommen abgeschieden, es findet also hier kein Verlust statt.

Man hat nur zu berücksichtigen, dass ein zu grosser Ueberschuss den weiteren Vorgang erschwert, indem der sich nachträglich bildende schwefels. Baryt sich schlecht auswaschen lässt. — Das Eindampfen der

Flüssigkeit sammt dem Niederschlage geht sehr langsam vor sich, besonders wenn die Flüssigkeit dicklich zu werden anfängt. (Man hat vorgeschlagen, der Flüssigkeit, ehe sie teigig wird, etwas Kieselsäure zuzusetzen, indem die Masse dann bröcklig wird und eher trocknet.) Was die Menge der zu verwendenden Kieselsäure betrifft, so genügt in den meisten Fällen die gleiche Quantität, und nur wenn ein sehr grosser Ueberschuss von Thonerde vorhanden ist, benöthigt man die anderthalbfache Menge Kieselsäure, bezogen auf das Gewicht des Rückstandes.

Es ist nicht nöthig das Gemisch des Rückstandes, der Kieselsäure und des kohlen sauren Natrons (zu dem man auch etwas salpetersaures Natron zusetzen kann, in welchem Falle die Operation schneller vor sich geht) zu schmelzen, sondern nur etwa $\frac{1}{2}$ Stunde lang der Temperatur auszusetzen, bei welcher die Masse zusammensintert.

Nach der älteren Methode verfuhr man so, dass man diese zusammengesinterte Masse mit Wasser aufweichte, dann die Lösung abfiltrirte; im Rückstande befand sich ein Theil Kieselsäure neben Eisenoxyd und kieselsaurem Thonerdenatron, in der Lösung war aber auch noch ein Theil Kieselsäure als kieselsaures Natron gelöst, und diese Lösung wurde erst dann mit kohlen saurem Ammon behandelt. — Jetzt, bei der neueren Methode, versetzt man die mit Wasser aufgeweichte Masse sogleich mit kohlen saurem Ammon ohne sich um den ungelösten Theil zu kümmern, — dabei erspart man eine Filtration, mithin eine Verlustquelle.

Das Filtriren des Kieselsäure enthaltenden Niederschlages ist schwierig, da der Niederschlag ungemein voluminös ist und nach Stunden langem Auswaschen immer noch phosphorsaures Alkali zurückhält. — Es mag wohl die Differenz der Resultate am meisten der Trennung mit Kieselsäure zugeschrieben werden. Diese Trennung hat Berzelius speciell für Phosphorsäure von Thonerde vorgeschlagen; es hat die Kieselsäure den Zweck, unlösliches Thonerde-Kieselerde-Alkali (Berzelius) zu bilden, da sonst nur lösliches Thonerde-Alkali entstehen möchte. — Keinesfalls ist die Methode bei Anwesenheit von viel Eisenoxyd und Thonerde anzuwenden, da sie dann zu grosse Verlustquellen birgt, welche sich mit der Menge der angewandten Kieselsäure steigern.

Man hat dies zu umgehen gesucht, indem man die ursprüngliche Trennung beibehielt — die Trennung der Phosphorsäure von Eisen und Thonerde (nach Abscheidung des Baryts) aber nach der Otto'schen Methode vornahm. Ich führte einige Versuche darnach aus und erhielt befriedigende Resultate, im Mittel statt 100 — 99,612.

Es ist leicht einzusehen, dass diese Methode dem Otto'schen Verfahren nicht viel nachgibt, indem die Phosphorsäure mit Baryt gut abgeschieden wird und nur höchstens die Filtration des schwefelsauren Baryts eine Verlustquelle bietet. — Anzuempfehlen ist sie nur für Lösungen, wo kein zu grosser Ueberschuss von Eisenoxyd da ist, kann aber in solchen Fällen immer eher als das ursprüngliche Verfahren angewendet werden.

6. Trennung der Phosphorsäure von Eisenoxyd, Thonerde, Kalk und Magnesia nach F. Schulze.

Diese Methode wurde im Journ. f. prakt. Chemie, Bd. LXXVII. (201) veröffentlicht und zwar speciell für die Bestimmung der Phosphorsäure neben viel Eisenoxyd und Thonerde mit besonderer Berücksichtigung der Ackererdenanalyse.

Da dieses Verfahren keine besondere Ausbreitung erlangte, will ich in die Details der Methode eingehen.

In die salzsaure Lösung, der man zweckmässig etwas Chlorammonium zusetzt und die man vorher entsprechend verdünnt, tröpfelt man Antimonperchlorid; dabei entsteht ein Niederschlag, der alle Phosphorsäure, Eisenoxyd und Thonerde mitreissen soll. — Der Niederschlag wird abfiltrirt und, nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser, mit Aetznatronlösung, der man etwas kieselsaures Natron zugesetzt hat, gekocht; man lässt nun erkalten und filtrirt die Flüssigkeit. Im Niederschlage befindet sich antimonsaures Natron, Eisenoxyd, Kieselsäure und ein Theil kieselsaures Thonerde-Natron; das Filtrat wird zunächst mit Salzsäure, dann mit Ammon übersättigt, eingedampft, der eingegangenen Flüssigkeit nochmals Ammon zugefügt und dann filtrirt. Der Niederschlag enthält einen Theil der Kieselsäure und einen Theil der Phosphorsäure, an Thonerde gebunden, — das Filtrat aber enthält die Hauptmenge der Phosphorsäure. Der Niederschlag wird mit Salzsäure behandelt und behufs der Abscheidung der Kieselsäure die Lösung zur Trockene eingedampft; die trockene Masse wird mit verdünnter Salzsäure behandelt und endlich filtrirt. — Das Filtrat, welches neben der Phosphorsäure einen Theil Thonerde enthält, versetzt man mit Weinsäure und fügt es zu der Flüssigkeit, welche die Hauptmasse der Phosphorsäure enthält. — Aus dieser Flüssigkeit wird dann die Phosphorsäure mit Magnesiasolution gefällt.

Ich hielt mich correct an das Verfahren von Schulze; es ist mir aber nicht gelungen, übereinstimmende Resultate zu erlangen.

Die drei bestübereinstimmenden Resultate sind:

	a.	b.	c.
Pyrophosph. Magnesia mit Corr.	0,62162	0,62062	0,62010
Phosphorsäure	0,397732	0,39696	0,396641
Statt 100	98,42	98,26	98,18.

Diese Methode gibt durchaus zu niedrige Resultate, was sich bei der complicirten Operation auch erwarten lässt.

Es heisst ausdrücklich im ursprünglichen Artikel, dass alle Phosphorsäure mechanisch mit niedergeissen wird; ich konnte jedoch in keinem Falle dieses vollkommene mechanisch Mitniedergeissenwerden erzielen, das Filtrat enthält immer deutliche Mengen von Phosphorsäure. Man erleidet also schon hier einen Verlust, da ein Theil Phosphorsäure in der Lösung bleibt; das andauernde Kochen mit Aetznatron und kiesel-saurem Natron ist eine missliche Operation, da die Flüssigkeit gallert-artig wird und stark stösst. Die nachfolgende Filtration bietet auch eine Verlustquelle, da von der gallertartigen Masse immer Phosphorsäure zurückgehalten wird, die sich selbst durch anhaltendes Kochen nicht entfernen lässt, auch geht das Auswaschen sehr langsam vor sich. Die darauf folgende Operation, nämlich die Abscheidung der kiesel-sauren Thonerde und die nachträgliche Abscheidung der Kieselsäure sind eben-falls als langwierig zu bezeichnen. Die Anwendung des kiesel-sauren Natrons kann füglich nicht umgangen werden, da sie die partielle Tren-nung der Thonerde von Phosphorsäure bezweckt, indem sich schwer lösliches kiesel-saures Thonerde-Natron bildet; nebenbei sieht man sich noch genöthigt, die zweite Parthie der Thonerde von Phosphorsäure mit Weinsäure zu trennen. Es ist anzurathen, nicht viel kiesel-s. Natron zu verwenden, da sich sonst die Methode nicht zu Ende führen lässt, denn das Abscheiden so grosser Mengen von Kieselsäure ist immer mit grösseren Verlusten an Phosphorsäure verbunden. Daraus ersieht man auch, dass diese Methode gar nicht geeignet sein kann für die Analyse von Sub-stanzen, wie Ackererden, Eisensteinen etc., die neben relativ wenig Phosphorsäure viel Thonerde resp. Eisenoxyd enthalten, ob zwar sie speciell für erstere empfohlen wurde. — Ein Ueberschuss genannter Sub-stanzen erschwert geradezu die Ausführung. — Es ist auch womöglich ein grosser Ueberschuss von Aetznatron zu vermeiden, da man ja dann mit Salzsäure übersättigen muss. — Die Bestimmung des Eisens, der Thonerde, des Kalkes und der Magnesia ist bei dieser Methode ausser Acht zu lassen, da erstens die Thonerde in zwei Parthien getheilt wird

und da ferner mit dem Niederschlage (Antimonsäurehydrat) nicht alles Eisen und alle Thonerde gefällt wird; es erschwert dies jedenfalls die Bestimmung, da man diese Körper in zwei Parthien zu bestimmen hat. Es bietet also dieser Umstand auch keinen Vorzug, der die Ungenauigkeit der Phosphorsäure-Bestimmung entschuldigen könnte. Wenn man nun das unangenehme Operiren mit Antimonsuperchlorid bedenkt, so ist leicht einzusehen, warum diese Methode keine Verbreitung erlangen konnte.

7. Methode von Fuchs.

Diese wurde ursprünglich zur Trennung der Phosphorsäure von Eisenoxyd und Thonerde vorgeschlagen und später erst auf Kalk und Magnesia ausgedehnt.

Bei dieser Bestimmung ist es erst nöthig, den Kalk und die Magnesia von dem Eisen, der Thonerde und Phosphorsäure abzuscheiden, es geschieht dies hier mit kohlensaurem Baryt (genau wie bei der Rose'schen Methode). Die salzsaure Lösung der Phosphate, aus der man den Baryt mit Schwefelsäure entfernt hat, wird eingeeengt, mit Aetzkali übersättigt und dann mit einem grösseren Ueberschusse von kieselsaurem Kali versetzt. Die so erhaltene schleimige Masse verdünnt man mit Wasser und kocht anhaltend. — Man muss das Kochen einige Stunden fortsetzen und erhält auf diese Art alles Eisen und alle Thonerde, gebunden an Kieselsäure, und kieselsaures Thonerdealkali im Niederschlag. Die Lösung (die gallertartig wird) wird mit dem Washwasser vereinigt. Im Filtrat befindet sich sämmtliche Phosphorsäure und ein Theil der Kieselsäure. Dasselbe wird nun mit Salzsäure angesäuert, zur Trockene verdampft, der Rückstand mit Salzsäure befeuchtet, mit Wasser aufgenommen und von der Kieselsäure abfiltrirt. — Im Filtrate fällt man dann nach dem Uebersättigen mit Ammon die Phosphorsäure mit Magnesia-solution aus. — Die Resultate, welche ich erhielt, sind durchaus nicht befriedigend. Ich konnte bei aller Vorsicht übereinstimmende Resultate nicht erlangen.

	a.	b.	c.
Gewicht der pyrophosphorsauren			
Magnesia mit Correctur	0,61386	0,6080	0,6100
Phosphorsäure	0,392649	0,388901	0,39018
Statt 100	97,19	96,26	96,58

Die Ausführung der Methode ist mit grossen Schwierigkeiten verbunden, da das Kochen mit kieselsaurem Kali ungemein langsam von

Statten geht und ein starkes Stossen nicht vermieden werden kann, selbst wenn die Flüssigkeit verdünnt ist. Diese Operation nimmt 2—3 Stunden in Anspruch, das Filtriren ist womöglich noch langwieriger, ebenso das Auswaschen, auch findet hier ein bedeutender Verlust statt, da die gallertartige Masse selbst nach 2tägigem Auswaschen Phosphorsäure zurückhält.

Die Metalloxyde neben der Phosphorsäure genau zu bestimmen ist geradezu unmöglich.

Im Anschluss an diese Methoden will ich noch einige erwähnen, die keine Anwendung gefunden haben, da sie schon im Principe falsch waren; so die Methode von Chancel (Compt. rend. XLIX.) mit salpetersaurem Silber, da hierbei die Phosphorsäure nicht vollständig ausgefällt wird.

Die zweite Methode von Chancel (auch veröff. im ch. Centralb. 1860, 270) scheitert an dem Umstande, dass sowohl Eisen und Thonerde, als auch etwas bas. salpeters. Wismuth sich neben dem phosphorsauren Wismuth ausscheiden; den Niederschlag als phosphorsaures Wismuth zu wägen ist somit nicht zulässig, — auch wird bei dem Verfahren nicht alle Phosphorsäure abgeschieden (Will) und so kann sie auch nicht zur Abscheidung der Phosphorsäure dienen.*) — Die Methode von Warrington (Chem. News 1864. X. 1.), die auf der Ausfällung der Phosphorsäure mit essigsaurem Blei (in schwach salpeters. Lösung) beruht, ist wegen der merklichen Löslichkeit des phosphorsauren Bleioxyds unanwendbar. Prag, im April 1872.

Eine technische Salpetersäure-Bestimmung betreffend.

Von

Dr. Mohr.

In Bd. 9 S. 406 dieser Zeitschrift ist die Salpetersäure-Bestimmung von Hager mitgetheilt, wonach die salpetersauren Salze durch Glühen mit reiner Klee säure in Kohlensäure übergeführt und dann alkalimetrisch gemessen werden sollen. Dabei heisst es: «Chlormetalle, wenn sie gegenwärtig sind, irritiren das Resultat in keinerlei Weise.»

*) Vergl. hierzu Birnbaum und Chojnacki, d. Zeitschr. 9, 203, ferner Fresenius, Neubauer und Luck, das. 10, 135. R. F.