der Verbrennung des Gases durchaus keine andern Verbrennungsproducte als CO_2 und Wasserdampf auftreten würden.

Der Apparat wird von Herrn Fr. Müller, Dr. Geissler's Nachfolger, in Bonn nach meinen Angaben angefertigt.

Cöln, Laboratorium der städtischen Gas- und Wasserwerke.

Mittheilungen aus dem Laboratorium der landwirthschaftlichen Versuchsstation Darmstadt.

Die Bestimmung der Phosphorsäure nach der Molybdänmethode.

Von

Dr. C. Stünkel, Dr. Th. Wetzke und Prof. Dr. Paul Wagner (Ref.).

Als das empfehlenswerthe Ausführungsverfahren der Molybdänmethode hat sich nach unsern Erfahrungen und den weiter unten mitgetheilten Versuchen das folgende erwiesen.

20 bzw. 25 cc kieselsäurefreier Phosphatlösung, in welchen 0,1 bis 0,2 g P_2O_5 enthalten seien, werden in ein Becherglas gebracht und mit so viel concentrirter Ammonitratlösung (s. u.) und so viel Molybdänlösung versetzt, dass die Gesamtflüssigkeit 15 % Ammonitrat enthalte und auf 0,1 g P_2O_5 nicht unter 50 cc Molybdänlösung vorhanden seien. Der Inhalt des Becherglases wird im Wasserbade auf 80 bis 90° C. erhitzt, etwa 1 Stunde zur Seite gestellt, dann filtrirt und der Niederschlag mit verdünnter Ammonitratlösung (s. u.) ausgewaschen. Das Becherglas wird jetzt unter den Trichter gestellt, das Filter mit einem Platindraht durchstoßen, der Niederschlag mit 2½-procentiger Ammoniakflüssigkeit unter reichlichem Nachwaschen des Filterpapiers in das Becherglas gespült, durch Umrühren mit dem Glasstabe gelöst und eventuell noch so viel 2½-procentige Ammoniakflüssigkeit zugefügt, dass das Flüssigkeitsvolum circa 75 cc beträgt. Auf 0,1 g P_2O_5 werden jetzt 10 cc Magnesiamixtur unter beständigem Umrühren eingetröpfelt, dann stellt man das Becherglas mit einer Glasscheibe bedeckt circa 2 Stunden zur Seite. Darauf wird der Niederschlag abfiltrirt, mit 2procentigem Ammoniak bis zum Verschwinden der Chlorreaction ausgewaschen und getrocknet. Den Niederschlag bringt

man alsdann in einen Platintiegel, wirft auch das zusammengeknäulte Filter mit hinein, erhitzt bei bedecktem Tiegel, bis das Filter verkohlt ist, glüht 10 Minuten den schief gelegten Tiegel in der Flamme des Bunsen'schen Brenners, darauf noch 5 Minuten über dem Gebläse, lässt im Exsiccator erkalten und wägt.

Die Concentration der hierbei zu verwendenden Lösungen ist die folgende:

- 1) Molybdänlösung. 150 g molybdänsaures Ammon mit Wasser zu 1 l gelöst und in 1 l Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. gegossen.
- 2) Concentrirte Ammonnitratlösung. 750 g Ammonnitrat mit Wasser zu 1 l Flüssigkeit gelöst.
- 3) Verdünnte Ammonnitratlösung. 100 g Ammonnitrat mit Wasser zu 1 l gelöst.
- 4) Magnesiamixtur. 55 g krystallisirtes Chlormagnesium und 70 g Chlorammonium in 1 l $2\frac{1}{2}$ procentiger Ammoniakflüssigkeit gelöst.

Um nun zur Begründung obiger Vorschrift überzugehen, heben wir kurz die Hauptpunkte hervor, in welchen das von uns gewählte Verfahren von der sonst üblichen Ausführung der Molybdänmethode abweicht. Es sind dies die folgenden drei.

1. Die Ausfällung und das Auswaschen des Molybdänniederschlages führen wir unter Anwendung von Ammonnitrat aus und zwar aus dem rein praktischen Grunde, die Ausfällung zu beschleunigen und an Molybdän und Salpetersäure zu sparen.

2. Den Molybdänniederschlag spülen wir mit $2\frac{1}{2}$ procentigem Ammon von dem durchstochenen Filter ab und versetzen die Lösung direct mit Magnesiamixtur, während man sonst den Niederschlag im Filter mit erwärmtem concentrirtem Ammoniak löst, die ammoniakalische Lösung mit Salzsäure abstumpft, die hierdurch warm gewordene Flüssigkeit kühlt, dann mit Magnesiamixtur versetzt und endlich mit Ammoniak um $\frac{1}{3}$ verdünnt. Auch diese von uns gewählte Abweichung geschieht aus praktischen Gründen.

3. Die Magnesiamixtur fügen wir unter Eintröpfeln und beständigem Umrühren der Lösung zu, während in anderen Vorschriften hierüber nichts bemerkt ist. Wir wenden diese Vorsicht an, weil ohne dieselbe ein unreiner Niederschlag und damit ein Zuviel an Phosphorsäure erhalten wird.

Was nun den ersten Punkt betrifft, also die Ausfällung des Molybdänniederschlags und das Auswaschen desselben unter Anwendung von Ammonnitrat, so hat E. Richters*) schon vor 10 Jahren den Nachweis geliefert, dass die durch Gegenwart von viel Säure und manchen Salzen, wie namentlich schwefelsaures Kalium und Natrium, erschwerte Ausfällung des Molybdänniederschlags wesentlich erleichtert wird durch Zusatz von Ammonnitrat. Auch Gilbert**) macht den sehr praktischen Vorschlag, zur Herstellung der Molybdänlösung 150 g molybdänsaures Ammon in $\frac{1}{2}$ Liter Ammoniak zu lösen und diese Lösung mit $1\frac{1}{2}$ Liter Salpetersäure zu mischen, um damit also eine viel Ammoniak enthaltende Lösung zu gewinnen und dadurch das Ausfällen der Phosphorsäure zu erleichtern. Wir haben die Angaben von Richters und von Gilbert geprüft und dieselben vollkommen bestätigt gefunden, haben ferner, da uns die Vermuthung nahe lag, dass man bei Zusatz von Ammonnitrat an Molybdänlösung sparen könne, auch hierüber Versuche angestellt und gefunden, dass man allerdings eines weit geringeren Molybdänüberschusses bedarf, wenn Ammonnitrat vorhanden ist. Die folgenden Zahlen ergeben dies.

Versuchsreihe I. 25 cc einer Lösung von Calciumphosphat in Salpetersäure wurden mit steigenden Mengen von Molybdänlösung und zwar einerseits ohne Zusatz von Ammonnitrat, andererseits mit Zusatz von Ammonnitrat gefällt, wobei erhalten wurde:

Zusatz von Molybdän- lösung cc	$Mg_2 P_2 O_7$		$P_2 O_5$	
	ohne Zusatz von Ammonnitrat	mit Zusatz von 10 g Ammonnitrat	ohne Zusatz von Ammonnitrat	mit Zusatz von 10 g Ammonnitrat
	mg	mg	mg	mg
10	32,2	42,0	20,6	26,9
20	60,2	80,5	38,5	51,5
30	109,7	117,1	70,2	74,9
40	138,8	149,6	88,8	95,7
40		148,8		95,2
45	—	167,8	—	107,4
45	—	167,3	—	107,1

*) Diese Zeitschrift 10, 471.

**) Correspondenzbl. d. Ver. anal. Chemiker 1878 N. 1.

Zusatz von Molybdän- lösung cc	$Mg_2 P_2 O_7$		$P_2 O_5$	
	ohne Zusatz	mit Zusatz	ohne Zusatz	mit Zusatz
	von	von 10 g	von	von 10 g
	Ammonnitrat mg	Ammonnitrat mg	Ammonnitrat mg	Ammonnitrat mg
50	171,9	182,0	110,0	116,5
50		182,3		116,7
50		181,8		116,4
60	180,7	181,3	115,6	116,0
70	180,5	181,3	115,5	116,0
80	181,0	181,5	115,8	116,2
90	182,0	181,7	116,5	116,3
100	181,6	182,0	116,2	116,5
110	181,2	181,6	116,0	116,2

Unsere seither gesammelten Erfahrungen haben es bestätigt, dass man auch bei Gegenwart von viel Kalk und freier Säure nicht mehr Molybdänlösung zur Ausfällung bedarf als 50 cc auf 0,1 g $P_2 O_5$ sobald 15 % Ammonnitrat vorhanden sind.

Bezüglich der weiteren Umstände beim Ausfällen haben wir ein Erhitzen auf circa 80° C. und einstündiges Stehenlassen vorgeschlagen. Was das Erhitzen auf 80° C. betrifft, so kommt es auf die Temperatur gar nicht so genau an, wir erhitzen nur nicht gern viel höher als 80 bis 90°, weil sich sonst leicht etwas Molybdänsäure abscheidet, die sich bekanntlich langsam in Ammoniak löst und deshalb unangenehm ist. Dass aber ein Erhitzen bis zu 80° C. und darauf einstündiges Stehenlassen vollkommen genügt um alle Phosphorsäure sicher zu fällen, geht aus folgenden Versuchen hervor.

Versuchsreihe II. In je 25 cc Superphosphateextract wurde nach obiger Vorschrift die Phosphorsäure bestimmt, und zwar wurde einerseits bei 80° C., andererseits kalt gefällt und in beiden Fällen nach einstündigem Stehen abfiltrirt.

Superphosphat Nr.	$Mg_2 P_2 O_7$		$P_2 O_5$	
	heiss gefällt mg	kalt gefällt mg	heiss gefällt %	kalt gefällt %
1.	126,3	125,6	16,16	16,08
2.	96,9	96,7	12,40	12,38
3.	104,0	103,0	13,31	13,19

Superphosphat Nr.	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$		P_2O_5	
	heiss gefällt <i>mg</i>	kalt gefällt <i>mg</i>	heiss gefällt %	kalt gefällt %
4.	100,5	100,7	12,86	12,89
5.	90,7	90,8	11,61	11,62
6.	218,4	218,6	34,94	34,98
7.	146,6	145,9	18,76	18,68
8.	127,2	126,3	16,28	16,17
9.	98,8	99,0	12,65	12,67
10.	81,8	81,4	10,47	10,42
11.	193,0	193,3	30,88	30,93
11.	193,1	193,9	30,90	31,02
		Durchschnitt	18,43	18,42
12.	212,8	207,7	34,05	33,23

Nur in einem Fall (Superphosphat No. 12) also hatte die heisse Fällung mehr als die kalte ergeben und war nach zwölfstündigem Stehen des Filtrats noch eine starke Trübung entstanden. Es war dies ein stark eisenhaltiges Superphosphat.

Weitere Beiträge zur Beurtheilung der vorliegenden Frage geben die folgenden Versuche.

Versuchsreihe III. 25 cc einer wässrigen Lösung von reinem Natriumphosphat ergaben durch Abdampfen und Glühen:

$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	P_2O_5
<i>mg</i>	<i>mg</i>
237,0	126,52
236,3	126,14
236,2	126,10
235,8	125,88
236,3	126,14
236,5	126,25
Durchschnitt	126,17

Versuchsreihe IV. 25 cc derselben Lösung wurden mit 20 cc Ammonnitratlösung und 65 cc Molybdänlösung versetzt, die Mischung wurde bis auf 80° C. erhitzt und darauf sofort, also heiss abfiltrirt. Diese Versuche ergaben:

$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	P_2O_5
<i>mg</i>	<i>mg</i>
196,8	126,0
197,3	126,3
197,3	126,3
197,3	126,3
196,7	125,9
Durchschnitt	126,16

Versuchsreihe V. 25 cc derselben Lösung wurden mit 20 cc Ammonitratlösung und 65 cc Molybdänlösung versetzt. Die Mischung wurde nicht erhitzt, sondern sogleich, nachdem sich der Niederschlag abgesetzt hatte (nach etwa 10 Minuten) filtrirt, wobei folgende Resultate erhalten wurden:

$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	P_2O_5
<i>mg</i>	<i>mg</i>
197,5	126,4
198,0	126,7
197,3	126,3
196,9	126,0
196,8	126,0
Mittel	126,3

Es geht aus diesen Versuchen also hervor, dass ein Erhitzen auf 80° und darauf einstündiges Stehenlassen durchaus genügt, um alle Phosphorsäure zu fällen.

Was sodann das Auswaschen des Niederschlages betrifft, so verwenden wir dazu eine 10procentige wässerige Lösung von Ammonitrat.

Schon von E. Richters*) ist der Vorschlag gemacht worden, für solchen Zweck eine mit Salpetersäure schwach angesäuerte 15procentige Lösung von Ammonitrat zu verwenden und Richters bemerkt dazu wörtlich: »will man sehr vorsichtig sein, so kann man derselben einige Procente Molybdänlösung zusetzen.«

Die letztere Bemerkung erweckt wenig Vertrauen zu dem Richters'schen Vorschlage, während andererseits zur »Vorsicht« doch nur da ermahnt werden darf, wo die Gefahr einer Fehlerquelle thatsächlich vorhanden ist; wir haben uns daher veranlasst gesehen, über diese Frage die folgenden Versuche anzustellen.

*) A. a. O.

Versuchsreihe VI. 25 cc der bei Versuchsreihe I. benutzten Calciumphosphatlösung wurden mit Molybdän gefällt und der Molybdänniederschlag mit 100 cc verdünnter Molybdänlösung ausgewaschen. Resultate:

$\text{Mg}_2 \text{P}_2 \Theta_7$	$\text{P}_2 \Theta_5$
<i>mg</i>	<i>mg</i>
182,5	116,8
181,6	116,2
182,0	116,5
Mittel	116,5

Versuchsreihe VII. 25 cc Phosphatlösung wurden mit Molybdän gefällt und der Niederschlag mit 1 Liter verdünnter Molybdänlösung ausgewaschen. Resultate:

$\text{Mg}_2 \text{P}_2 \Theta_7$	$\text{P}_2 \Theta_5$
<i>mg</i>	<i>mg</i>
181,4	116,1
181,0	115,8
181,0	115,8
Mittel	115,9

Versuchsreihe VIII. 25 cc Phosphatlösung wurden mit Molybdän gefällt und der Niederschlag mit 1 Liter Ammonnitratlösung ausgewaschen, welche im Liter 150 g Ammonnitrat und 10 cc Salpetersäure enthielt. Resultate:

$\text{Mg}_2 \text{P}_2 \Theta_7$	$\text{P}_2 \Theta_5$
<i>mg</i>	<i>mg</i>
181,1	115,9
179,9	115,1
181,2	116,0
Mittel	115,7

Wenn nun beim Auswaschen mit 100 cc Molybdänlösung 116,5 mg $\text{P}_2 \Theta_5$, beim Auswaschen mit 1000 cc dagegen 115,9 mg $\text{P}_2 \Theta_5$ erhalten waren, so haben 900 cc verdünnte Molybdänlösung 0,6 mg $\text{P}_2 \Theta_5$, oder 100 cc Molybdänlösung 0,07 mg $\text{P}_2 \Theta_5$ gelöst. Nach gleicher Rechnung haben 100 cc der Ammonnitratlösung 0,09 mg $\text{P}_2 \Theta_5$ gelöst. Demnach kann der Molybdänniederschlag sowohl in verdünnter Molybdänlösung als auch in einer 15procentigen, mit Salpetersäure angesäuerten Ammonnitratlösung als »unlöslich« angesehen und letztere — auch ohne Zusatz von Molybdänlösung — zum Auswaschen verwendet werden.

Es bleibt aber noch die Frage zu beantworten: ist die Ansäuerung der Ammonnitratlösung mit Salpetersäure wirklich nothwendig? und ferner: reicht nicht schon eine geringere Concentration der Lösung aus?

Hierüber wurden die folgenden Versuche ausgeführt.

Versuchsreihe IX. 25 cc der bei Versuchsreihe III. benutzten Natriumphosphatlösung (126,17 mg $P_2 O_5$ durch Eindampfen bestimmt) wurden mit Molybdän gefällt und der Niederschlag mit 100 cc verdünnter Molybdänlösung (1:3) ausgewaschen. Resultate:

$Mg_2 P_2 O_7$ mg	$P_2 O_5$ mg
197,1	126,14
196,7	125,89
197,1	126,14
196,7	125,89
196,4	125,70
Mittel	125,95

Versuchsreihe X. 25 cc der gleichen Natriumphosphatlösung wurden mit Molybdän gefällt und der Niederschlag mit 1 Liter 5 procentiger, 10 procentiger und 15 procentiger Ammonnitratlösung ausgewaschen, welche mit 10 cc Salpetersäure pro Liter angesäuert war. Resultate:

	$Mg_2 P_2 O_7$ mg	$P_2 O_5$ mg
5 procentiges Ammonnitrat	193,5	123,84
10 procentiges "	195,9	125,38
15 procentiges "	195,7	125,25

Versuchsreihe XI. 25 cc der gleichen Natriumphosphatlösung wurden mit Molybdän gefällt und der Niederschlag mit 1 Liter 5 procentiger, 10 procentiger und 15 procentiger Ammonnitratlösung ausgewaschen, welche nicht angesäuert war. Resultate:

	$Mg_2 P_2 O_7$ mg	$P_2 O_5$ mg
5 procentiges Ammonnitrat	194,7	124,6
10 procentiges Ammonnitrat	195,2	124,9
	195,1	124,9
	195,4	125,1
	195,4	125,1
	Mittel	125,0

	$\text{Mg}_2 \text{P}_2 \text{O}_7$	$\text{P}_2 \text{O}_5$
	<i>mg</i>	<i>mg</i>
15 procentiges Ammonnitrat	196,6	125,8
	195,2	124,9
	196,4	125,7
	196,5	125,8
	Mittel	125,5

Aus diesen Versuchen ergibt sich, dass eine Ansäuerung mit Salpetersäure unnöthig ist und dass man anstatt einer 15 procentigen auch eine 10 procentige Ammonnitratlösung verwenden kann. Folgende Rechnung zeigt dies deutlich.

Versuchsreihe IX hat 125,95 *mg* $\text{P}_2 \text{O}_5$ ergeben. Hierbei wurden zum Auswaschen 100 *cc* verdünnter Molybdänlösung verwendet, welche nach Versuchsreihe VI und VII 0,07 *mg* $\text{P}_2 \text{O}_5$ lösen, addirt man diese Menge zu der oben gefundenen, so resultiren 126,02 *mg* $\text{P}_2 \text{O}_5$, welche bei Versuchsreihe XI hätten erhalten werden müssen, wenn die Ammonitratlösung keinen lösenden Einfluss auf den Molybdänniederschlag ausgeübt hätte. Nun sind aber bei Anwendung von 1 Liter 10 procentiger Ammonitratlösung nicht 126,02 *mg*, sondern 125 *mg* $\text{P}_2 \text{O}_5$ erhalten worden, mithin hat 1 Liter der Ammonitratlösung 1,02 *mg* $\text{P}_2 \text{O}_5$ gelöst, während 1 Liter verdünnter Molybdänlösung, wie sich aus Versuchsreihe VI und VII ergibt, 0,7 *mg* $\text{P}_2 \text{O}_5$ löst. 1000 *cc* 10 procentige Ammonitratlösung lösen demnach nur 0,32 *mg* $\text{P}_2 \text{O}_5$ mehr, als die gleiche Menge verdünnter Molybdänlösung. Wir nehmen daher keinen Anstand, eine 10 procentige (und nicht angesäuerte) Ammonitratlösung zum Auswaschen des Molybdänniederschlages zu verwenden.

Wir hätten nun den unter 2. genannten Punkt zu motiviren, in welchem sich weiterhin unser Verfahren von der sonst üblichen Methode unterscheidet; es ist dies der directe Zusatz der Magnesiainmixtur zur ammoniakalischen Lösung des Molybdänniederschlages. Das Motiv liegt auf der Hand: Das einfache Abspülen des Molybdänniederschlages vom Filter und Nachwaschen des Filterpapiers mit verdünntem Ammoniak ist viel einfacher und schneller auszuführen, als das Lösen des Niederschlages im Filter mit erwärmtem concentrirtem Ammoniak, darauf folgendes Auswaschen, dann Abstumpfen mit Salzsäure, Abkühlen der Mischung und endlich Verdünnen mit Am-

moniak; und wenn man dann noch hinzu nimmt, dass hierbei leicht zu viel Salmiak gebildet werden kann, was ja nach Märcker*) »vom Uebel« ist, so empfiehlt sich unserer Ansicht nach durchaus das erstere Verfahren. Dass aber dies Verfahren, also der directe Zusatz der Magnesiamixtur zur ammoniakalischen Lösung des Molybdänniederschlags keine Fehlerquelle in sich schliesst, hat Referent bereits in einer früheren Mittheilung**) dargethan und ergibt sich solches auch aus der weiter unten mitgetheilten Versuchsreihe XIV, wo die Resultate der nach unserer Vorschrift ausgeführten Molybdänmethode sich mit denen der Abdampfbestimmung vollkommen decken.

Was nun endlich den oben unter 3. erwähnten Punkt betrifft, so hat Referent ebenfalls schon früher darauf aufmerksam gemacht, ***) dass ein plötzlicher Zusatz von Magnesiamixtur die Ausfällung eines unreinen Niederschlags bedingt, und dass ein reiner Niederschlag, bzw. ein richtiges Resultat, nur durch sehr allmählichen Zusatz der Magnesiamixtur unter beständigem Umrühren der Phosphorsäurelösung gewonnen wird. Während wir (s. S. 449 der citirten Abhandlung) beim Eintropfen der Magnesiamixtur 112,4 mg $P_2 O_5$ erhielten — gleichgültig ob 10 oder 20 oder 30 cc Magnesiamixtur zugefügt waren — erhielten wir bei plötzlichem Zusatz unter Anwendung von 10, 20 und 30 cc Magnesiamixtur 113,4 mg, 115,6 mg und 116,0 mg $P_2 O_5$ (Durchschnittszahlen aus je 5 Einzelbestimmungen).

Es ist hierbei gleichgültig, ob man den Molybdänniederschlag — wie wir es thun — in $2\frac{1}{2}$ procentigem Ammoniak löst und die Lösung dann direct mit Magnesiamixtur versetzt, oder ob man den Molybdänniederschlag in concentrirtem Ammoniak löst, die Lösung mit Salzsäure abstumpft, mit Magnesiamixtur versetzt und dann noch Ammoniak zufügt.

Die folgenden Versuche zeigen dies.

Versuchsreihe XII. 25 cc der bei den vorigen Versuchen benutzten Natriumphosphatlösung wurden mit Molybdän gefällt, der Niederschlag in 40 cc $2\frac{1}{2}$ procentigem Ammoniak gelöst, die Lösung mit Salzsäure annähernd neutralisirt, 15 cc Magnesiamixtur einerseits eingetropfelt, andererseits plötzlich hinzugefügt und das Volum der Mischung darauf um $\frac{1}{3}$ durch allmähliches Zugiessen von 8 procentigem Ammoniak vermehrt. Resultate:

*) Diese Zeitschrift 12, 253.

**) Diese Zeitschrift 19, 444—452.

***) A. a. O.

	$\text{Mg}_2 \text{P}_2 \text{O}_7$ <i>mg</i>	$\text{P}_2 \text{O}_5$ <i>mg</i>
Magnesiamixtur plötzlich zugefügt	202,7	129,73
	202,9	129,86
	202,9	129,86
	202,6	129,66
	202,9	129,86
	Mittel	129,80
Magnesiamixtur eingetröpfelt	197,4	126,34
	197,4	126,34
	197,0	126,08
	197,4	126,34
	196,8	125,95
	Mittel	126,21

Ein allmähliches Zufügen der Magnesiamixtur ist also unter allen Umständen **durchaus** geboten.

Wir haben nun endlich zur Vervollständigung unserer Bearbeitung der Molybdänmethode noch über die drei folgenden Fragen Versuche ausgeführt:

1) In wie weit ist bei der Fällung mit Magnesiamixtur die Concentration der Lösung von Einfluss?

Versuchsreihe XIII. 25 cc der bei den früheren Versuchen verwendeten Natriumphosphatlösung wurden mit 25 cc, 50 cc und 100 cc 2¹/₂ procentigem Ammoniak verdünnt und darauf mit Magnesiamixtur gefällt.

25 cc Natriumphosphatlösung verdünnt mit:	$\text{Mg}_2 \text{P}_2 \text{O}_7$ <i>mg</i>	$\text{P}_2 \text{O}_5$ <i>mg</i>
25 cc Ammoniak	197,3	126,27
	197,6	126,46
	197,4	126,34
	197,5	126,40
	196,6	125,82
	Mittel	126,26
50 cc Ammoniak	197,6	126,46
	197,5	126,40
	196,9	126,02
	197,4	126,34
	197,0	126,08
	Mittel	126,26

25 cc Natriumphosphatlösung verdünnt mit:	$\text{Mg}_2 \text{P}_2 \text{O}_7$ mg	$\text{P}_2 \text{O}_5$ mg
100 cc Ammoniak	198,1	126,78
	198,2	126,85
	196,6	125,82
	196,9	126,02
	Mittel	126,37

Die Concentration der Lösung darf hiernach also innerhalb recht weiter Grenzen schwanken.

2) Wie lange muss die mit Magnesiamixtur versetzte Lösung stehen bleiben, bis der Niederschlag abfiltrirt werden kann?

Ueber diese Frage liegen Versuche von Märcker*) vor. Abesser, Jani und Märcker bestimmten den nach 5 Minuten, nach 1, 2, 3, 4, 6 und 18 Stunden entstandenen Niederschlag und erhielten das Folgende:

	a	b
nach 5 Minuten abfiltrirt	124,1	125,0 mg $\text{P}_2 \text{O}_5$
« 1 Stunde «	124,7	124,4 « «
« 2 Stunden «	124,4	125,4 « «
« 3 « «	124,7	125,0 « «
Mittel	124,5	124,9
	124,7 mg $\text{P}_2 \text{O}_5$	
nach 4 Stunden abfiltrirt	125,4	125,7 mg $\text{P}_2 \text{O}_5$
« 6 « «	125,4	125,7 « «
« 18 « «	124,4	124,4 « «
Mittel	125,1	125,3
	125,2 mg $\text{P}_2 \text{O}_5$	

Märcker sagt hierzu: »Diese Zahlen zeigen, dass es nicht nothwendig ist, die Flüssigkeit 12—24 Stunden stehen zu lassen.«

Wenn man genau sein will, so kann man noch weiter gehen. Bis zu dreistündigem Stehen sind 124,7 mg und von 4- bis 18stündigem

*) Diese Zeitschrift 12, 250.

Stehen 125,2 *mg* $P_2 O_5$ erhalten worden, da aber die Eindampfbestimmung der Natriumphosphatlösung nur 124,5 *mg* $P_2 O_5$ ergeben hatte, so sind in ersterem Fall nur 0,2 *mg* $P_2 O_5$ zu viel, in letzterem dagegen 0,7 *mg* $P_2 O_5$ zu viel gefunden worden. Man könnte also sagen: »Die Resultate zeigen, dass es nicht nur unnöthig ist, die Mischung 12—24 Stunden stehen zu lassen, sondern dass man im Durchschnitt richtigere Resultate erhält, wenn man innerhalb der ersten 2 oder 3 Stunden abfiltrirt.«

Um die Berechtigung zu diesem Schluss zu erlangen, ist allerdings die Anzahl der von Abesser, Jani und Märcker angeführten Versuche noch nicht ausreichend; es handelt sich dabei nur um einige Zehntel-Milligramme Phosphorsäure, und um mit diesen rechnen zu können, bedarf es erst des Nachweises, dass so kleine Differenzen keine zufälligen sind. Man muss also Zahlen beschaffen, deren Fehler erheblich kleiner ist, als jene Differenzen. Solche »fehlerfreie« Zahlen aber gewinnt man bekanntlich durch eine recht grosse Anzahl von Parallelversuchen und Summirung ihrer Resultate, indem sich dabei die Plus- und Minusfehler der Einzelversuche durch Addition aufheben.

Um also zu versuchen, ob der von uns aus den Märcker'schen Versuchen abgeleitete Satz seine Berechtigung hat, haben wir die Ausführung der folgenden Versuchsreihe für der Mühe werth gehalten, wengleich es sich um eine nur geringe Fehlerquelle handeln konnte.

Versuchsreihe XIV. 25 *cc* der auch bei den früheren Versuchsreihen benutzten Natriumphosphatlösung wurden mit Molybdän gefällt, der Niederschlag in circa 60 *cc* 2½ procentigem Ammoniak gelöst und mit 15 *cc* Magnesiamixtur versetzt. Nach 10 Minuten, 2 Stunden und 24 Stunden wurden die Magnesianiederschläge abfiltrirt. Resultate:

	$Mg_2 P_2 O_7$	$P_2 O_5$	
	<i>mg</i>	<i>mg</i>	
nach 10 Minuten abfiltrirt	196,5	125,76	Mittel 126,18
	197,7	126,53	
	197,3	126,27	
	197,1	126,14	
	197,2	126,21	

	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	P_2O_5
	<i>mg</i>	<i>mg</i>
nach 2 Stunden abfiltrirt	197,3	126,27
	197,5	126,40
	196,8	125,95
	196,3	125,63
	197,8	126,59
	197,1	126,14
	196,7	125,89
	197,1	126,14
	196,7	125,89
	196,4	125,70
	Mittel	126,10
nach 24 Stunden abfiltrirt	198,0	126,72
	197,6	126,46
	197,6	126,46
	197,6	126,46
	197,2	126,21
	197,3	126,27
	197,8	126,59
	197,7	126,53
	196,9	126,02
	197,3	126,27
	Mittel	126,40

Vergleichen wir mit diesen Zahlen das Resultat der Eindampfbestimmung (126,17 *mg* in Versuchsreihe III) so haben die nach 10 Minuten und nach 2 Stunden abfiltrirten Niederschläge im Mittel 0,07 *mg* zu wenig und die nach 24 Stunden abfiltrirten Niederschläge 0,33 *mg* zu viel ergeben. Unsere Resultate stehen also im Einklang mit den von Abesser, Jani und Märcker erhaltenen und wir können mit voller Berechtigung sagen:

Es ist nicht nur unnöthig, die Mischung 12 bis 24 Stunden stehen zu lassen — wie es früher üblich war und man es auch jetzt noch hier und da vorgeschrieben findet — sondern man erhält im Durchschnitt sogar richtigere Resultate, wenn man (eine Phosphorsäuremenge von mehr als 0,1 *mg* vorausgesetzt) nach etwa 2 Stunden abfiltrirt. Wir fügen aber hinzu,

dass es auch ganz unbedenklich ist, die Mischung länger stehen zu lassen, indem der Fehler, der dadurch entstehen kann, im Durchschnitt ein äusserst geringer ist.

Wie die Versuche zeigen und es schon aus Märcker's Versuchen hervorgeht, kann man den Niederschlag selbst nach etwa 10 Minuten langem Stehen schon abfiltriren, doch empfiehlt sich dies nur für Fälle, in denen es auf möglichst schnelle Erledigung der Analyse ankommt, weil der frisch gefällte Niederschlag noch nicht so krystallinisch ist, als der einige Stunden alte und sich daher nicht so gut auswaschen lässt. Als Regel möge man deshalb ein etwa zweistündiges Stehenlassen der Mischung einhalten.

3) In wie fern ist die Concentration der zum Auswaschen des Magnesianiederschlages verwendeten Ammoniakflüssigkeit von Einfluss?

Ueber diese Frage geben die folgenden Versuche Aufschluss.

Versuchsreihe XV. 25 cc der mehrfach verwendeten Natriumphosphatlösung wurden mit 40 cc 5 procentigem Ammoniak versetzt, 15 cc Magnesiainixtur hinzu geträpfelt, nach 2 Stunden filtrirt und der Niederschlag mit 1 Liter 1-, 2- und 3 procentiger Ammoniakflüssigkeit ausgewaschen. Resultate:

	$Mg_2 P_2 O_7$ mg	$P_2 O_5$ mg
mit 1 l 1 procentigem Ammoniak ausgewaschen	196,0	125,44
	195,5	125,12
	195,7	125,25
	195,4	125,06
	Mittel	125,22
mit 1 l 2 procentigem Ammoniak ausgewaschen	196,9	126,02
	196,8	125,95
	196,5	125,76
	196,5	125,76
	Mittel	125,87
mit 1 l 3 procentigem Ammoniak ausgewaschen	196,5	125,76
	197,9	126,65
	197,0	126,08
	195,8	125,31
	Mittel	125,95

Vergleicht man vorstehende Zahlen mit dem Resultat der Versuchsreihe XIV, welches einen Gehalt der Natriumphosphatlösung von 126,10 mg $P_2 O_5$ ergibt, so haben

1000 cc	1 procentiger	Ammoniakflüssigkeit	0,88 mg	$P_2 O_5$	gelöst
1000 <	2	<	0,23	<	<
1000 <	3	<	0,15	<	<

Die Löslichkeit des Magnesianiederschlages ist also selbst in 1procentiger Ammoniakflüssigkeit eine äusserst geringe und in 2procentiger Ammoniakflüssigkeit so verschwindend gering, dass man mit der Waschflüssigkeit gar nicht so sparsam umzugehen braucht, als es in fast sämtlichen Vorschriften angerathen wird.

Damit stehen wir am Schluss unserer Mittheilungen, durch welche wir unsere oben gegebene Vorschrift als genügend motivirt erachten.

Ueber die Einwirkung des doppelt-chromsauren Kalis auf Jodkalium und die Alkalität der einfach-chromsauren Alkalien.

Von

M. Richter.

Gelegentlich meiner Arbeiten über Chromate machte ich die auffällige Entdeckung, dass Kaliumbichromat und Jodkalium, in Wasser gelöst, in der Weise auf einander einwirken, dass sich Kaliummonochromat bildet und Jod ausscheidet.

Lässt man concentrirte Lösungen beider Salze stehen, so scheidet sich das Jod sogar in grosser Menge krystallinisch aus. Ich versuchte damals auf Grund dieser Umsetzung eine neue volumetrische Methode zur Bestimmung des zweifach-chromsauren Kalis heraus zu bilden, welche darauf hinauslief das Jod mittelst unterschwefligsauren Natrons in bekannter Weise zu messen und vom Jod rückwärts auf eine äquivalente Menge Kaliumbichromat zu schliessen. Bald jedoch gelangte ich zu der Ansicht, dass diese Umsetzung stets nur eine theilweise ist, und dass längere Zeit dazu erforderlich ist, das Kaliumbichromat vollständig in Monochromat überzuführen. In Folge dessen verliess ich dieses Gebiet, um aber bald wieder zu ihm zurückzukehren, als ich in dieser Zeitschrift von Ed. Donath veröffentlichte Untersuchungen*) fand, in

*) Diese Zeitschrift 18, 78 und 19, 19.