

Diese Zahlen sind Mittelwerthe aus zwei Bestimmungen. Die Schmelzpunktsbestimmung wurde im Capillarröhrchen ausgeführt und diejenige Temperatur angenommen, bei welcher das Fett klar war.

Hervorzuheben ist, dass die Pferdefette mit der Zeit flüssiger werden, da sie sich in einen krystallinischen Absatz und ein flüssigeres Fett trennen. Auch werden dieselben mit dem Alter fast farblos.

Ueber die Bestimmung von Thonerdephosphat durch Fällung aus seinen Lösungen durch Ammon und durch Alkali-Acetate.

Von

C. Glaser.

Bei Gelegenheit der Bestimmung der gemischten Phosphate von Eisenoxyd und Thonerde in Phosphoriten, besonders wenn der Betrag von Thonerde höher wurde, wie er gewöhnlich in Süd-Carolina-Phosphoriten vorkommt, wurden bei Anwendung der verschiedenen, als zulässig anerkannten Methoden so bedeutende Differenzen bemerkbar, dass es für zweckmässig erachtet wurde, hierüber genauere Untersuchungen anzustellen, in der Erwartung, dass es gelingen würde, die Bedingungen festzustellen, unter denen sowohl bei der Fällung mit Ammon, als auch mit Acetaten übereinstimmende Resultate zu erzielen sind. Es wurde zu diesem Zwecke eine Lösung bereitet, welche in 50 cc als Durchschnitt dreier Bestimmungen 0,0472 g Thonerde und 0,0778 g Phosphorsäure enthielt. Es war sonach ein Ueberschuss von 0,0126 g Phosphorsäure vorhanden. 50 cc wurden annähernd neutralisirt, mit Natriumacetatlösung versetzt und zum beginnenden Sieden erhitzt; der Niederschlag wurde mit heissem Wasser gewaschen und wie gewöhnlich geglüht und gewogen.

Gewicht des Thonerde-Phosphates 0,0968 g.

Im Filtrate wurden durch Magnesiamixtur 0,0279 g Phosphorsäure nachgewiesen.

Der Versuch wurde noch zweimal unter Wiederauflösung und nochmaliger Fällung des ersten Niederschlages unter Zusatz von etwas Natriumphosphat wiederholt.

Gewicht des Thonerdephosphates: a) 0,0958 g,

b) 0,0967 g.

Im Filtrate wurden nachgewiesen 0,0275 g Phosphorsäure.

50 cc wurden mit Ammon in geringem Ueberschusse versetzt und gekocht, bis der Geruch nach Ammon vollständig verschwunden war. Der Niederschlag wurde wie vorher behandelt und ergab:

Gewicht des Thonerdephosphates 0,0813 g.

Im Filtrate wurden gefunden 0,0392 g Phosphorsäure.

Wiederholung des Versuchs ergab:

Gewicht des Thonerdephosphates 0,0856 g

In Lösung wurden durch Acetatfällung noch gefunden 0,0028 g und im Filtrate 0,0376 g Phosphorsäure.

Das Thonerdephosphat wurde gelöst und nach Zusatz von Natriumphosphat durch Acetat wie oben gefällt; wieder erhalten 0,0917 g.

50 cc wurden wie oben mit Ammon gefällt, der Niederschlag wieder gelöst und nach Zusatz von Natriumphosphat durch Acetat wieder ausgeschieden.

Gefunden Thonerdephosphat 0,0918 g

In Lösung verblieb Thonerdephosphat . . 0,0023 g und 0,0371 g Phosphorsäure.

50 cc wurden mit Natriumacetat gefällt, im Wasserbade auf 100 ° C. erhitzt und im Uebrigen wie vorher behandelt.

Gefunden Thonerdephosphat 0,0952 g.

50 cc wurden wie zuletzt behandelt, indessen nur auf etwa 70 ° C. erhitzt.

Gefunden Thonerdephosphat 0,1049 g.

10 cc in Platin eingedampft und bis zu constantem Gewichte geglüht, ergaben einen Rückstand im Gewichte von 0,02184 g, wohl in Folge der kleinen Quantität etwas zu niedrig ¹⁾.

Man sieht, dass bei allen Versuchen eine Zersetzung des Thonerdephosphates stattfand, besonders stark bei Anwendung von Ammon als Fällungsmittel.

Indessen deuteten die Resultate der Acetatfällung darauf hin, dass bei Anwendung einer niedrigeren Temperatur und vor Allem durch Vermeidung von kochendem Waschwasser richtige Resultate erzielt werden könnten.

Es wurde eine neue Lösung von Thonerdephosphat bereitet und dieselbe einmal vor und einmal nach den Versuchen analysirt.

¹⁾ Alle Versuche wurde in Platingefässen ausgeführt, bis die Thonerde gefällt war.

Die erste Analyse ergab in 50 cc:

Phosphorsäure	0,1595 g
Thonerde	0,1129 g,
also ein Ueberschuss von . . .	0,0036 g Phosphorsäure.

Die Schlussanalyse ergab:

Phosphorsäure	0,1572 g
Thonerde	0,1119 g,
also ein Ueberschuss von . . .	0,0027 g Phosphorsäure.

Da längere Zeit zwischen diesen beiden Versuchen verstrichen war, so ist wohl anzunehmen, dass sich die Lösung etwas verändert hatte, und dürfte das erste Resultat die bessere Basis zum Vergleich bieten, da die folgenden Versuche fast gleichzeitig vorgenommen wurden.

Versuch I.

50 cc wurden mit Natriumacetatlösung gefällt, zum beginnenden Sieden erhitzt und, wie üblich, mit heissem Wasser gewaschen, gegläht und gewogen.

Gefunden	0,2655 g
In Lösung verblieb Phosphorsäure . . .	0,0126 g ¹⁾ .

Die procentische Zusammensetzung des gefällten Thonerdephosphates erwies sich wie folgt:

Phosphorsäure	54,1
Thonerde	46,6
	<hr/>
	100,7

Das Product war also ein Gemenge von neutralem und basischem Salz.

Versuch II.

50 cc wurden mit Natriumacetatlösung gefällt, auf 70° C. erwärmt, bis der Niederschlag sich gesammelt hatte, filtrirt und der Niederschlag mit kaltem Wasser gewaschen. Gefunden wurde:

Thonerdephosphat	0,2700 g
In Lösung verblieb Phosphorsäure . . .	0,0036 g.

Die procentische Zusammensetzung dieses Niederschlages entsprach genau der Formel (AlPO_4).

Eine Wiederholung des Versuches ergab:

Thonerdephosphat	0,2713 g.
----------------------------	-----------

¹⁾ Das Magnesiumpyrophosphat war nicht ganz rein.

Versuch III.

50 cc wurden mit Ammon in geringem Ueberschusse versetzt und gekocht, bis der Geruch nach freiem Ammon verschwunden war.

Um etwaige saure Reaction zu erkennen, waren zwei Tropfen Methylorangelösung zugesetzt worden. Es wurde gefunden:

Thonerdephosphat 0,2478 g

Phosphorsäure in Lösung 0,0256 g.

Der Versuch wurde wiederholt mit folgenden Ergebnissen:

Thonerdephosphat 0,2421 g.

Die procentische Zusammensetzung war:

Phosphorsäure 51,09

Thonerde 50,24

101,33

Während es daher gelingt, bei Einhaltung obiger Vorsichtsmaassregeln (Versuch II) phosphorsaure Thonerde quantitativ und von der Formel AlPO_4 durch Acetat abzuscheiden, ist dies bei der Fällung mit Ammon nicht gelungen, in Folge einer theilweisen Zersetzung des Salzes. Indessen bezieht sich das Deficit nur auf die Phosphorsäure, wenn man den Eintritt saurer Reaction vermeidet¹⁾, und man kann daher (nach Stutzer) die Thonerde als solche, nach Abscheidung der Phosphorsäure durch Molybdänsäure, sehr wohl bestimmen. Indess sind die Operationen ziemlich zeitraubend. Es soll daher im Folgenden eine Modification der Acetatmethode beschrieben werden, wie sie hier in Folge obiger Untersuchungen seit einiger Zeit ausgeführt wird.

Die Lehrbücher schreiben vor, dass eine Phosphatlösung, die auf Thonerde und Eisenoxyd geprüft werden soll, mit Ammon bis zur Fällung der Phosphate zu versetzen und dass das Kalkphosphat durch Zusatz von Essigsäure wieder zu lösen sei, ein Verfahren, dessen Unzulänglichkeit schon seit lange erkannt ist. Erstens löst sich der phosphorsaure Kalk nur schwer in Essigsäure, ausser wenn ein grosser Ueberschuss vorhanden ist, und zweitens geht in diesem Falle etwas Thonerde in Lösung. Man kann diese Fehlerquelle sehr gut vermeiden, wenn man der Phosphatlösung, die allerdings kein freies Chlor enthalten darf, einige Tropfen Methylorangelösung zusetzt und nun Ammon zufügt, bis die Flüssigkeit eben noch sauer reagirt. Einige Cubikcenti-

¹⁾ D. h. wenn man in genau neutraler Flüssigkeit fällt. Der geringste Ueberschuss von Ammon verursacht Verluste.

meter Natrium- oder besser Ammoniumacetatlösung bringen dann die gelbe Färbung der Flüssigkeit und mit dieser bei Erwärmen auf 70° C. die vollständige Fällung des Eisenoxyd- und Thonerdephosphates herbei. Eine Fällung der Kalksalze wird hierbei ganz vermieden. Es wird nur mechanisch eine kleine Quantität derselben von dem Niederschlage festgehalten und es empfiehlt sich, den letzteren nochmals in Salzsäure zu lösen und die Fällung, wie oben, unter Zusatz von etwas Natriumphosphat zu wiederholen. Enthält die ursprüngliche Lösung freies Chlor, so versetzt man, vor Zusatz des Indicators, mit Ammon in ganz geringem Ueberschuss, setzt dann den Indicator zu und gerade genug verdünnte Salzsäure, um die Flüssigkeit wieder zu klären. Auf diese Weise wird der Farbstoff nur sehr langsam zersetzt und man kann, ehe dies geschehen, Ammoniumacetat in ausreichender Menge zufügen.

Die Phosphate von Eisenoxyd und Thonerde werden nunmehr auf dem Saugfilter mit Wasser von nicht über 70° C. gründlich ausgewaschen und, wie üblich, geglüht und gewogen.

Falls man nicht so stark erhitzt, dass das Eisenoxydphosphat am Tiegel fest schmilzt, kann man die beiden Oxyde, wie folgt, bequem trennen. Nach dem Wägen der Phosphate bedeckt man sie im Tiegel mit reinem kohlsaurem Natron und schmilzt 10 Minuten im Gebläsefeuer. Nach dem Erkalten wird in Wasser erweicht, das gebildete Natriumaluminat und -Phosphat vom Eisenoxyd heiss abfiltrirt¹⁾ und letzteres, wie üblich, durch Wiederfällung mit Ammon von dem anhaftenden Alkali befreit. Im Filtrat kann die Thonerde als Phosphat nach der Acetatmethode wieder abgeschieden werden; indessen ist dies in der Regel nicht nöthig, da es genügt, das Gewicht der gemengten Phosphate und des Eisenoxydes zu kennen, um den Rest zu berechnen. Die Bestimmung der Thonerde setzt ausserdem grösste Reinheit des kohlsauren Natrons voraus, da sonst der Niederschlag der phosphorsauren Thonerde nicht rein wird.

Bestimmungen von Eisenoxyd und Thonerde in Phosphaten lassen sich nach dieser Methode in recht kurzer Zeit ausführen und genügen an Genauigkeit allen Anforderungen der Praxis.

Wenn kein sehr grosser Ueberschuss von Natriumcarbonat angewandt wurde, so scheidet sich beim Abkühlen des Filtrates vom Eisen-

¹⁾ Es muss auch mit heissem Wasser gewaschen werden.

oxyd leicht ein basisches Thonerdephosphat aus, welches der Formel $\text{Al}_3\text{P}_2\text{O}_7$ zu entsprechen scheint. Es ist in einer kalten, concentrirten Sodalösung im Verhältniss von etwa 2,5% zur Soda, in einer eben-solchen heissen Lösung im Verhältniss von etwa 17% zur Soda löslich. Es ist daher nöthig, möglichst heiss zu filtriren und zu waschen. Aus Sodalösung gefälltes basisches Thonerdephosphat bildet ein dichtes, weisses Pulver und lässt sich aus saurer Lösung mittelst essigsaurer Alkalien etwas schwieriger abscheiden wie das neutrale Salz. Wenn man eine solche Lösung, wie oben beschrieben, behandelt, so erzeugt Ammoniumacetat in der Kälte keinen wahrnehmbaren Niederschlag. Erst beim Erwärmen scheidet sich eine fast durchsichtige, farblose Gallerte ab, die im Ansehen ganz frisch gefälltem Thonerdehydrat gleicht. Auf dem Filter ist sie häufig gar nicht zu sehen.

Die Bildung dieses Salzes dürfte wohl der Hauptgrund der Differenzen bei Fällung mit Ammon und anhaltendem Kochen sein und auch eine Erklärung der Verluste beim Arbeiten nach der alten Acetat-methode liefern.

Baltimore, U. S. A., 9. Febr. 1892.

Ueber die Bestimmungsmethode des Stickstoffs nach E. Boyer.

Von

Carl Arnold und Konrad Wedemeyer.

(Mittheilung aus dem chemischen Institute der Thierärztlichen Hochschule zu Hannover.)

In den Compt. rend. **113**, 503 hat E. Boyer eine neue Bestimmungsmethode des als Salpetersäure vorhandenen und des gesammten Stickstoffs als Ammoniak vorgeschlagen, welche auf der Verbrennung der Substanz mit 50 Theilen eines Gemenges von 1 Theil Schwefel, 2 Theilen Calciumoxalat und 6 Theilen Natronkalk beruht. Bei Wiederholung dieser Versuche genau nach den Angaben Boyers erhielten wir folgende Resultate:

1. Kaliumnitrat. Berechnet: 13,86 % N.

0,5834 g ergaben 6,6 % N.

0,2761 g « 10,9 % N.

0,3663 g « 6,98 % N.