

Material	Temperatur o	Zeit (Stunden)	Ur- sprügl. Gehalt in g N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> im l	Abnahme	
				in g N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> im l	in Proc. des N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Gehaltes
1. Nitrose vom spec. Gew. 1,8375.					
Gaskoks, Stücke	15	24	18,93	0,330	1,71
-	14	2	18,92	0,539	2,86
-	70	2	19,30	0,742	3,84
Schmelzkoks, Stücke	15	24	19,30	0,285	1,48
-	40	2	18,92	0,362	1,91
-	70	2	19,30	0,452	2,34
Gaskoks, Pulver	15	24	19,30	0,790	4,09
-	40	2	18,92	0,858	4,54
-	70	2	16,22	0,903	5,57
-	100	2	16,22	4,611	28,43
Schmelzkoks, Pulver	15	24	19,30	0,379	1,96
-	40	2	18,92	0,451	2,38
-	70	2	16,22	0,527	3,25
-	100	2	16,22	2,770	17,08
2. Nitrose vom spec. Gew. 1,725.					
Gaskoks, Pulver	15	24	19,50	0,386	1,98
-	40	2	19,50	0,574	2,94
-	70	2	19,50	0,891	4,57
-	100	2	19,50	3,410	17,49

Sommer leicht vorkommenden Temperatur, kann sich der Gehalt der Nitrose an N<sub>2</sub> O<sub>3</sub> bei zweistündiger Berührung mit Koks schon um 2,4 bis 4,5 Proc. reduciren. Eine sehr starke Wirkung (bis 28 Proc. Reduction) tritt allerdings erst bei Temperaturen über 70° ein, wie sie im Gay-Lussacthurm wohl nie, aber doch im oberen Theile des Gloverthurms vorkommen können. Die Einwirkung ist stärker bei Lösungen von Nitrosylschwefelsäure in ganz concentrirter, als bei solchen in mässig concentrirter Schwefelsäure.

Für die Praxis der Schwefelsäurefabrikation dürfen wir aus Obigem jedenfalls auch einige Folgerungen ziehen. Ganz verwerflich ist jedes System, bei welchem Koks im Inneren der Schwefelsäurekammern zur Verwendung kommt, wo die Temperatur leicht über 70° ansteigen kann. Auch die noch öfter vorkommende Praxis, den obersten Theil des Gloverthurms mit Koks zu füllen, was übrigens von den meisten Fabriken längst aufgegeben worden ist, muss man verwerfen; man denitrirt dann die Säure zum Theil durch Koks, statt durch Schwefelsäure, was man doch wahrlich nicht beabsichtigt. Drittens aber zeigt sich, dass die heut noch fast ganz allgemeine Praxis, die Gay-Lussacsthürme mit Koks zu füllen, jedenfalls zu Verlusten führen muss; ein Theil der salpetrigen Säure wird hier in Stickoxyd übergehen und oben entweichen, und vermuthlich kommt ein Theil der sonst bisher nicht aufgefundenen Quellen von Salpeterverlusten auf diese Rechnung. Allerdings wird in Folge des Umstandes, dass man gerade für diese Zwecke den besten, härte-

sten Schmelzkoks wählt, dass man denselben in grösseren Stücken anwendet und dass die Säure nicht ganz concentrirt ist, die Wirkung nicht so stark wie bei den meisten der oben angeführten Versuche sein; daraus erklärt es sich auch, dass die Koksfüllung eines Thurmes ziemlich lange dauern kann, ehe sie soweit aufgezehrt ist, dass sie erneuert werden muss (was man bisher wohl nur einer Zerstörung der Textur des Kokes durch die Schwefelsäure zuschrieb, ohne an den gleichzeitig eintretenden Salpeterverlust zu denken). Immerhin darf man aus obigen Versuchen den Schluss ziehen, dass auch bei Gay-Lussacsthürmen die Füllung mit Koks besser vermieden, und durch eine solche aus ganz unangreifbarem Stoffe, wie z. B. in den Lunge-Rohrman'schen Plattenthürmen, ersetzt wird.

### Die „Citratmethode“ der Phosphorsäurebestimmung.

Von

O. Reitmair.

(Mittheilung aus der landw. Versuchstation Bonn.)

#### III.

Die genaue Bestimmung der Phosphorsäure in Düngemitteln, als Grundlage der Werthbestimmung in einem bedeutenden Industrie- und Handelszweige, ist eine solche Bedürfnissfrage für den Fabrikanten, sowie für den Interessen des Käufers vertretenden Chemiker, dass eine Stellungnahme dieser beiden letzteren gegenüber den bezüglichen Bestimmungsverfahren als fortdauernd nöthig erkannt wird. Seit den Verhandlungen des Verbandes landwirthschaftlicher Versuchstationen in Bonn 1888 (d. Z. 1889, 707) hat sich die Chemikerversammlung in Hannover (d. Z. 1889, 690 und 1890, 62) dementsprechend auch mit der „Citratmethode“ der Phosphorsäurebestimmung beschäftigt und beschlossen: „Die sog. Citratmethode ist für die Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure der Superphosphate zulässig unter der Bedingung, dass dieselbe mit der Molybdänmethode gleiche Resultate liefert. Bei Schiedsanalysen ist nur letztere zulässig.“ Für die Bestimmung der unlöslichen Phosphorsäure scheint der Antrag Güssefeld, dieselbe immer nach dem Molybdänverfahren auszuführen, angenommen worden zu sein. Die Verklausulirung des

ersteren Beschlusses überlässt jedoch dem Einzelnen die schwierige Verantwortung für die Richtigkeit der Methode und bezeichnet den Gegensatz, der diesbezüglich in den Meinungen der beratenden und beschliessenden Chemiker zu Tage trat. Weiss bezeichnete das Citratverfahren als unzuverlässig, Albert für schnelles Arbeiten zulässig, wo es nicht auf absolute Genauigkeit ankommt, Scheele sagt, die Citratbestimmung in richtiger Weise ausgeführt, gibt zuverlässige Resultate, ebenso zuverlässig wie das Molybdänverfahren.

Als Beitrag zur Lösung dieser Frage erlaube ich mir die Mittheilung meiner bezüglichen Beobachtungen fortzusetzen, obwohl mir nur ein beschränktes Zahlenmaterial zur Verfügung steht.

Da mich in meinen bisherigen Ausführungen hauptsächlich die Vollständigkeit der Ausfällung der Phosphorsäure als Magnesiumammonphosphat bei Gegenwart von Citraten und die Bedingungen zur Erreichung derselben beschäftigt hatten, füge ich zunächst einige Versuche an, welche im Gegensatz zu der, durch die Unvollständigkeit der Ausfällung verursachten Verminderung des Resultates sich auf die Vermehrung des Niederschlages durch Verunreinigungen beziehen sollen.

Der einfachste Fall, der in der Praxis möglich ist, wäre die Bestimmung in einer reinen Kalkphosphatlösung, wobei (vergl. d. Z. 1890 S. 22) nur eine Verunreinigung des Niederschlags durch Calciumammonphosphat zu berücksichtigen wäre. Dies ist annähernd der Fall bei der Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure in den Superphosphaten, wobei ausserdem die Menge des gelösten Kalkes eine sehr geringe ist. Angenommen, die Menge Phosphorsäure, die bei einer Citratfällung bei genügendem Überschuss von Ammoncitrat und Magnesiamixtur sich immer der Fällung entzieht, entspräche im Mittel 2 mg  $Mg_2 P_2 O_7$ , so kann bei einem Gehalt des Niederschlages von 7 mg CaO der Fehler ausgeglichen werden, (vgl. S. 22) und das Resultat der Citratfällung deckt sich mit dem der Molybdänfällung. Beträgt der Gehalt des Niederschlages 3,5 mg CaO, so ist die gewogene Menge  $Mg_2 P_2 O_7$  um 1 mg niedriger bei der Citratfällung, beträgt der CaO-gehalt pro Citratfällung 10,5 mg, so wird dadurch das Gewicht der  $Mg_2 P_2 O_7$  um 1 mg zu hoch. Daraus geht hervor, dass die Citratfällung bei der Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure einen Fehler von  $\pm 1$  mg  $Mg_2 P_2 O_7$  ergeben kann, wenn der Kalkgehalt des Niederschlags zwischen 3,5 mg und 10,5 mg schwankt (und einen Verlust von 2 mg  $Mg_2 P_2 O_7$  vorausgesetzt).

Bei der Bestimmung der Phosphorsäure in Rohphosphaten und Schlacken ist aber ausserdem die Gegenwart von Kieselensäure, Mangan, Eisen- und Thonerde, vielleicht auch von Fluorverbindungen zu berücksichtigen. Diese können in den Niederschlag eingehen und man wird deshalb die Menge des gewogenen  $Mg_2 P_2 O_7$  voraussichtlich zu hoch finden, auch wenn genügende Mengen Ammoncitrat und Magnesiamixtur zugesetzt wurden. Eine Übereinstimmung mit dem richtigen Resultate kann in der Regel nur erhalten werden, wenn ungenügende Mengen von Magnesiamixtur eine ungenügende Fällung bewirken, oder bei einer durch die Gegenwart von Eisenoxyd und Thonerde verzögerten Ausfällung. Dieselbe kann dann durch weiteren Zusatz von Magnesiamixtur zum Filtrat oder längeres Stehenlassen desselben (Nachfällung) nachgewiesen werden.

**Mitfällung von Metalloxyden.** Aus der Annahme der Bildung von Doppelsalzen aus Metallammonphosphat und Ammoncitrat und der Zerlegung derselben durch Magnesia ergibt sich die Möglichkeit einer Mitfällung derjenigen Metalloxyde, welche schwerlösliche Metallammonphosphate bilden.

Das Manganammonphosphat ist schwerlöslich und fällt unter Umständen in grosser Menge mit dem Magnesiumammonphosphat aus; bei Gegenwart selbst sehr geringer Mengen Mangan in der Untersuchungssubstanz bez. deren Lösung ist Mangan immer qualitativ im Magnesianiederschlag nachzuweisen.

Weniger schwer löslich ist das Calciumammonphosphat, bedingt jedoch hauptsächlich eine wechselnde Gewichtsvermehrung des Magnesianiederschlages, weil die zu fallende Phosphorsäure der Lösungen der Düngemittel vorzugsweise an Kalk gebunden ist.

Eisenoxyd und Thonerde sind häufig auch bei hohem Gehalte der Lösungen an diesen Verbindungen im Magnesianiederschlag gar nicht quantitativ zu bestimmen, und ist daraus vielleicht auf eine sehr leichte Löslichkeit der betreffenden Metallammonphosphate zu schliessen. Eisenoxyd und Thonerde bedingen also am wenigsten eine Gewichtsvermehrung des Niederschlages (vergl. d. Z. 1890 S. 23), sie verzögern im Gegentheil die Ausfällung derselben, so dass auch bei Anwendung einer mechanischen Rührvorrichtung oder Schüttelvorrichtung leicht mehr Phosphorsäure in den Filtraten aufgefunden werden kann, als bei Abwesenheit dieser Basen.

Zu den mitgefällten Metalloxyden gehört nach Grupe-Tollens auch die Magnesia (l.c.)

und entspricht es deren Anschauung über die Vorgänge bei der „Citratfällung“, dass dieselbe sowie der Kalk als Hydrate mitausgefällt werden und beim Glühen des Niederschlages eine Orthophosphatbildung bewirken.

Ich hatte in dem vorhergehenden Theile dieser Arbeit angenommen, dass bei meinen mitangeführten Versuchen keine quantitativ bestimmbar Mengen Magnesiahydrat in den Niederschlägen enthalten waren und hatte die Orthophosphatreaction der geglühten Niederschläge als sehr empfindlich nur auf Spuren dieser Verbindung gedeutet. Ich befinde mich damit in einem Widerspruch mit den thatsächlichen Ergebnissen der Versuche Grupe-Tollens, den ich jedoch in Folgendem als einen nur scheinbaren aufzuklären hoffe.

**Mitfällung von Magnesiahydrat<sup>1)</sup>.** Das Mitfallen von Magnesiahydrat bez. basischen Magnesiaverbindungen bei der Fällung der phosphorsäuren Ammonmagnesia ist nicht der „Citratfällung“ eigenthümlich, sondern wie aus den älteren schon an dieser Stelle citirten Abhandlungen über die Molybdänmethode hervorgeht, auch bei der Fällung von  $Mg NH_4 PO_4$  aus Lösungen, die keine organischen Salze enthalten, beobachtet worden. Zur Vermeidung des Mitfallens von basischen Magnesiumsalzen oder von Magnesiahydrat wurden verschiedene Vorschriften gegeben, zu denen vornehmlich Gegenwart von grösseren Mengen Chlorammon, Verwendung von Chlormagnesiummischung, sowie langsames Ausfällen des Niederschlages durch Eintröpfeln der Mischung bei gleichzeitiger Bewegung der Flüssigkeit gehört.

Es scheint aber ausserdem ein bestimmter Gehalt der Phosphatlösung an freiem Ammoniak nöthig zu sein, um das Magnesiahydrat vollständig in Lösung zu halten, sowie der physikalische Vorgang des krystallinischen Ausfallens dabei von Einfluss zu sein. Die Vortheile des Eintröpfelns der Mischung werden ja auch illusorisch in Fällen, bei denen die Lösung nach Zusatz von Magnesiummischung klar bleibt, bis zu dem Zeitpunkte, da eine plötzliche krystallinische Ausscheidung des Niederschlages stattfindet — und dann besonders bei Zusatz eines grösseren Überschusses von Magnesia. Ich habe bei den bisher mitgetheilten Versuchen, wie seiner Zeit bemerkt, die Fällung immer in Lösungen vorgenommen, welche annähernd 2,5 Proc. freies Ammoniak enthielten. Dies

<sup>1)</sup> Es ist in No. I u. II ein Fehler zu berichtigen, der bei der abgekürzten Schreibweise unterlaufen; bei den dort angeführten Mengen von Magnesiummischung ist jedesmal für „ $MgCl_2$ “: „krystallisirtes Chlormagnesium“ ( $MgCl_2 + 6 H_2O$ ) zu setzen.

schien mir hauptsächlich aus dem Grunde nöthig, um eine Verunreinigung des Niederschlages mit Magnesiahydrat zu vermeiden — besonders bei krystallinischen Niederschlägen.

Spuren von Magnesiahydrat sind jedoch auch bei Einhaltung der oben angegebenen Vorschriften in amorphen  $Mg NH_4 PO_4$ -Niederschlägen fast immer enthalten und durch die Orthophosphatreaction des geglühten Niederschlages nachzuweisen, und seien es auch nur die Theilchen, welche selbst beim sorgfältigsten Auswaschen des Niederschlages und Filters mit verdünntem Ammoniak durch die Papierfasern fixirt werden oder in dem Filterrand zurückbleiben, so dass man in diesen Fällen mit Silbernitrat eine Gelbfärbung des getrennt eingeäscherten Filters bekommt, auch wenn die Hauptmasse des geglühten Niederschlages, mit Silberlösung befeuchtet, rein weiss bleibt. Mit dem Gewicht eines solchen Niederschlages verglichen, zeigen andere Niederschläge, welche von Silbernitrat durch die Masse schwach gelblich gefärbt werden, selten eine Gewichtsvermehrung um wenige Zehntel Milligramme. Beträgt die Gewichts-differenz 1 bis 2 mg, so geben die Niederschläge mit Silbernitrat schon sehr lebhaft eine Gelbfärbung.

Eine solche stärkere Gelbfärbung kann man nie beobachten bei amorphen Niederschlägen, welche durch langsame Ausfällung (Eintröpfeln) in 2,5 procentiger ammoniakalischer (und alkalifreier) Lösung entstanden sind. Sobald die Magnesiummischung jedoch in eine annähernd neutrale Phosphatlösung eingetragen wird, entsteht der Niederschlag krystallinisch und enthält sehr leicht erhebliche oder zum Mindesten wägbare Mengen von Magnesiahydrat.

Aus diesem Grunde ist bei dem Molybdänverfahren das Auflösen des gelben Niederschlages in Ammoniak von 2,5 Proc. und Fällen mit Magnesiummischung aus dieser Lösung der Vorschrift vorzuziehen, nach welcher die ammoniakalische Lösung des gelben Niederschlages mit Salzsäure annähernd neutralisirt wird.

Ferner: Die Gegenwart von Alkalisalzen in der ammoniakalischen Lösung begünstigt das Mitausfallen von Magnesiahydrat und lassen sich solche Niederschläge auch schwieriger auswaschen. Man erhält aus Lösungen von Monokaliumphosphat oder Mononatriumphosphat sehr leicht  $Mg(OH)_2$  haltige Niederschläge, auch wenn durch sehr langsames Eintröpfeln der Magnesiummischung gefällt wurde und die Flüssigkeit 2,5 Proc. freies Ammoniak, sowie genügende Mengen von Chlorammon enthielt. Die Lösung des Al-

kaliphosphats ist deshalb für correcte Bestimmungen erst mit Molybdän zu fällen.

Versuch: Von einer Natriumphosphatlösung wurden je 50 cc eingedampft und bei 115° getrocknet.

a) gewogen 0,3042 g  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  entspricht  
b) - 0,3045 - - -

Die Rückstände wurden am Bunsenbrenner geglüht.

a) gewogen 0,2847 g  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  entspricht  
b) - 0,2846 - - -

Dieselben am Gebläse geglüht.

a) gewogen 0,2839 g  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  entspricht  
b) - 0,2841 - - -

Bei der Magnesiafällung müssten demnach also 0,2373 bis 0,2379 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  erhalten werden, im Mittel 0,2376 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .

Je 50 cc derselben Phosphatlösung zu folgenden Bestimmungen:

1. Molybdänfällung, ohne Neutralisiren (gelber Niederschlag in 2,5 proc. Ammon gelöst, Fällung mit 30 cc Magnesiamischung = 1,5 g kryst. Chlormagnesium)

0,2374 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$   
0,2376 -

(dasselbe mit 50 cc Magnesiamischung = 2,5 g kryst. Chlormagnesium)

0,2376 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$   
0,2376 -

Glührückstände mit Silberlösung: weiss.

2. Molybdänfällung, mit Neutralisiren (ammoniakalische Lösung des gelben Niederschlages mit Salzsäure annähernd neutralisirt, Fällung krystallin., Ammoniakzusatz nach der Fällung, um die Flüssigkeit auf 2,5 proc. Ammon zu bringen)

0,2383 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  Ag  $\text{NO}_3$ : deutlich gelb  
0,2377 - - - : weiss  
0,2379 - - - : schwach gelbl.

(dasselbe mit 50 cc Magnesiamischung — sehr langsam eingetröpfelt wie bei den übrigen — Fällung krystallin.).

0,2397 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$   
0,2889 -  
0,2392 -

Glührückstände mit Silberlösung: eigelb.

3. Molybdänfällung, mit Neutralisiren. Zusatz von 5 g Chlorammon, Fällung krystallin.

0,2387 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$   
mit Silberlösung: eigelb.

Von derselben Natriumphosphatlösung wurden je 50 cc direct mit Magnesiamischung gefällt.

1. Die Phosphatlösung enthielt 2,5 Proc. freies Ammoniak, (30 cc Magnesiamischung = 1,5 g) Fällung nicht krystallin.,

0,2379 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$

dasselbe, mit Zusatz von 5 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , Fällung nicht deutlich krystallin.

0,2376 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$

Glührückstände mit Ag  $\text{NO}_3$ : schwach gelblich.

2. Die Phosphatlösung enthielt kein freies Ammoniak (30 cc Magnesiamischung = 1,5 g) Fällung krystallin.

0,2385 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  Ag  $\text{NO}_3$ : eigelb,

dasselbe, mit Zusatz von 5 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , Fällung krystallin.

0,2379 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$

mit Silberlösung: gelblich.

3. Die Phosphatlösung enthielt kein freies Ammoniak. Fällung mit 50 cc Magnesiamischung

0,2378 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  } Mittel  
0,2380 - - - } 0,2379 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$

0,2376 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  } Mittel  
0,2375 - - - } 0,2375 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$

0,2372 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  } Mittel  
0,2374 - - - } 0,2373 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$

= 2,5 g krystallin. Chlormagnesium krystallin. nach der Fällung Ammoniakzusatz.

0,2405 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$

mit Silberlösung: tief eigelb,

dasselbe, doppelte Fällung

0,2377 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$

mit Silberlösung: sehr schwach gelblich.

4. Die Phosphatlösung enthielt 2,5 Proc. Ammoniak. Fällung mit 50 cc Magnesiamischung = 2,5 g kryst.  $\text{MgCl}_2$ .

0,2388 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$   
0,2378 -

Die Citratfällungen<sup>2)</sup> in derselben Natriumphosphatlösung mit Zusatz von je 10 g Citronensäure auf je 50 cc Phosphatlösung.

1. Fällung mit 30 cc Magnesiamischung

= 1,5 g kryst. Chlormagn.

0,2359 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$

0,2364 -

Glührückstand mit Silberlösung: schwach gelb,

dasselbe, doppelte Fällung

0,2350 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$

Silberlösung: sehr schwach gelblich.

2. Fällung mit 50 cc Magnesiamischung = 2,5 g kryst. Chlormagnesium

0,2387 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$

0,2392 -

mit Silberlösung: gelb,

dasselbe, doppelte Fällung

0,2356 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$

mit Silberlösung: sehr schwach gelblich.

Versuch: Eine Ammonphosphatlösung wurde zu analogen Versuchen benützt: die Molybdänfällungen<sup>3)</sup> ergaben:

1. ohne Neutralisiren mit 30 cc Magnesiamischung

0,2467 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$

0,2468 -

mit Silberlösung: weiss,

dasselbe, mit 50 cc Magnesiamischung = 2,5 g kryst. Chlormagnesium

0,2467 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$

0,2469 -

0,2465 -

Silberreaction: weiss.

<sup>2)</sup> Bei den Citratfällungen wurde die Magnesiamischung nie eingetröpfelt, weil die krystallinische Ausscheidung des  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  langsam erfolgt, im Gegensatz zu den krystallinischen Niederschlägen bei Abwesenheit von Citrat, die sehr rasch ausfallen.

<sup>3)</sup> Fällung immer durch langsames Eintröpfeln der Magnesiamischung.

2. mit Neutralisiren, Fällung mit 30 cc Magnesia-  
mischung.

0,2473 g  $Mg_2 P_2 O_7$   
0,2475 -  
0,2469 -

dasselbe, mit 50 cc Magnesia-  
mischung

0,2478 g  $Mg_2 P_2 O_7$   
0,2476 -  
0,2480 -

Silberreaction der Glührückstände: gelblich bis  
gelb.

Dieselbe Ammonphosphatlösung wurde durch  
directen Zusatz von Magnesia-  
mischung gefällt:

1. in neutraler Lösung

0,2478 g  $Mg_2 P_2 O_7$

mit Silberlösung: schwach gelb;

2. die Lösung wurde auf 2,5 Proc. freies Am-  
moniak gebracht.

0,2469 g  $Mg_2 P_2 O_7$

mit Silberlösung: weiss.

Citratfällungen: Zusatz von je 10 g Citronen-  
säure auf 50 cc Ammonphosphatlösung.

1. Lösung vor dem Zusatz der Magnesia-  
mischung schwach ammoniakalisch, Zusatz von 30 cc  
Magnesia-  
mischung.

0,2451 g  $Mg_2 P_2 O_7$   
0,2450 -  
0,2453 -

mit Silberlösung: schwach gelblich.

2. Dasselbe, Zusatz von 50 cc Magnesia-  
mischung.

0,2457 g  $Mg_2 P_2 O_7$   
0,2453 -

mit Silberlösung: gelb,

dasselbe, doppelte Fällung.

0,2447 g  $Mg_2 P_2 O_7$

Silberlösung: sehr schwach gelblich.

3. Lösung enthielt 2,5 Proc. freies Ammoniak,  
30 cc Magnesia-  
mischung.

0,2445 g  $Mg_2 P_2 O_7$   
0,2445 -

mit Silberlösung: sehr schwach gelblich.

4. Lösung enthielt 2,5 Proc. freies Ammoniak,  
50 cc Magnesia-  
mischung.

0,2445 g  $Mg_2 P_2 O_7$

mit Silberlösung: sehr schwach gelblich,

dasselbe, doppelte Fällung

0,2446 g  $Mg_2 P_2 O_7$

mit Silberlösung: sehr schwach gelblich.

Nach den Ergebnissen dieser Versuche  
war anzunehmen, dass die Verunreinigung  
des  $Mg NH_4 PO_4$ -Niederschlag mit Magnesia-  
hydrat bei der Citratfällung am bedeutend-  
sten ist, wenn die Fällung in annähernd  
neutraler Lösung erfolgt, wie bei den Vor-  
schriften, nach welchen die Fällungsflüssig-  
keit erst nach dem Magnesia-  
zusatze auf einen  
Gehalt von 2,5 Proc. freien Ammons gebracht  
wird, sowie bei Einhaltung der Vorschrift,  
nach welcher die ammoniakalische Citratlö-  
sung zu der sauren Phosphatlösung zuge-  
gossen wird (vergl. d. Z. 1889. S. 707), weil  
dadurch der Ammoniakgehalt in der Fällungs-  
flüssigkeit herabgedrückt wird, und zwar  
umsomehr, je saurer die Phosphatlösung ge-  
wesen ist. Meine diesbezüglichen Versuche

bestätigten diese Vermuthung, führten jedoch  
gleichzeitig zu der Beobachtung, dass der  
Ammoniakgehalt der Lösung auf die  
Mitfällung von Metalloxyden von grossem  
Einfluss ist. 10 g einer Thomasschlacke  
wurden mit 50 cc concentrirter Schwefelsäure  
gekocht, die Lösung auf 500 cc gebracht  
und je 50 cc = 1 g Substanz bei Gegenwart  
von 10 g Citronensäure gefällt.

1. Lösung schwach ammoniakalisch, fast neutral.  
Zusatz von 40 cc Magnesia-  
mischung (nachträg-  
lich die Lösung auf 2,5 Proc.  $NH_3$  gebracht).

0,2732 g  $Mg_2 P_2 O_7$   
0,2738 -

Glührückstand weiss, mit Silberlösung: gelb.

2. Die Fällungsflüssigkeit enthielt 2,5 Proc. freies  
Ammoniak

0,2770 g  $Mg_2 P_2 O_7$   
0,2756 -

Glührückstand röthlich; mit Silberlösung: weiss  
mit kleinen hellgelben Flecken.

Trotzdem also die Orthophosphatreaction  
im zweiten Falle eine geringe Mitfällung  
von Magnesiahydrat angezeigt hatte, war  
das Gewicht der Niederschläge doch bedeu-  
tend höher, und ergaben dieselben, mit Na-  
troucarbonat geschmolzen, eine tiefgrüne Fär-  
bung, während die ersteren dieser Reaction  
entsprechend viel weniger Mangan enthielten.

Es scheinen darnach die neueren Metho-  
den der „Citratfällung“ den Magnesia-  
zusatze in schwach ammoniakalischer Lösung vorzu-  
schreiben, um einer stärkeren Verunreinigung  
des Niederschlag mit Metalloxyden zu ent-  
gehen, aber dies hat, wie obiger Versuch  
zeigt, eine Verunreinigung des Niederschlag  
mit Magnesiahydrat zur Folge.

Ein gleichlautender Versuch mit der Lö-  
sung eines Superphosphates ergab (pro Fäl-  
lung 50 cc entsprechend 1 g Substanz, je  
5 g Citronensäure):

1. schwach ammoniakalische, fast neutrale Fällungs-  
flüssigkeit, Zusatz von 30 cc Magnesia-  
mischung  
0,1981 und 0,1980

Glührückstand mit Silberlösung: schwach gelb.

2. Fällungsflüssigkeit enthielt 2,5 Proc. freies Am-  
moniak.

0,1982 und 0,1986

Orthophosphatreaction des Glührückstandes:  
weiss mit gelblichen Flecken.

Die Unterschiede sind bei diesem Bei-  
spiele sehr gering, was auf den niederen  
Kalkgehalt der Lösung zurückzuführen ist.

**Mitfällung von Kalk.** Der Kalkge-  
halt spielt bei allen zu untersuchenden  
Düngemitteln bez. deren Lösungen die Haupt-  
rolle, sobald es sich um die Ausfällung der  
Phosphorsäure nach der Citratmethode han-  
delt. Berücksichtigt man, dass der Zusatz  
von Ammoncitrat dazu dienen soll, die  
Oxyde des Calciums, Mangans, Eisens und  
Aluminiums in Lösung zu halten, so muss

man den Minimalzusatz von Ammoncitrat umso höher wählen, je mehr von diesen Oxyden in der Lösung vorhanden sind. Wenn auch immer ein gewisser Überschuss an Ammoncitrat in der Lösung vorhanden sein muss, so ist es doch nicht thunlich, mit diesem Überschuss über eine gewisse Grenze hinauszugehen, weil man dadurch gezwungen wird, den nachfolgenden Zusatz von Magnesiummischung bedeutend zu erhöhen, weil ja auch die zugesetzte Magnesia an der Citratdoppelsalzbildung theilnimmt und dadurch für die Fällung der Phosphorsäure unwirksam wird.

Berechnet man die Menge des Kalkes, die bei Anwendung von je 1 g Substanz in der zu untersuchenden Lösung vorhanden ist, so findet man für Superphosphate mit einem mittleren Gehalte an 10 Proc. wasserlöslicher Phosphorsäure, (entsprechend 100 mg  $P_2O_5$ , 200 mg Monocalciumphosphat) **80 mg CaO** in der wässrigen Lösung, Thomasschlacken mit einem mittleren Gehalte an 50 Proc. Kalk geben beim Aufschliessen mit Salzsäure oder Königswasser **500 mg CaO** in Lösung oder Rohphosphate mit einem mittleren Gehalte an 60 Proc. Kalk **600 mg CaO** in Lösung, während beim Aufschliessen dieser letzteren Substanzen mit Schwefelsäure etwa der zehnte Theil der ursprünglichen Kalkmenge, also **50 bis 600 mg CaO** in Lösung bleiben. Man muss deshalb bei Thomasschlacken und Rohphosphaten einen principiellen Unterschied betreffs des Ammoncitratzusatzes zwischen schwefelsaurer und salzsaurer Lösung machen.

Eine solche Unterscheidung ist auch nöthig zwischen der wässrigen Lösung der Superphosphate und der schwefelsauren Lösung der Thomasschlacken, da bei den letzteren die Salze des Mangans, Eisens und der Thonerde eine weitere Menge von Ammoncitrat beanspruchen.

Die Annahme der Mitfällung des Kalkes als Calciumammonphosphat als richtig vorausgesetzt, würde ein Gehalt des Niederschlages an je 3,5 mg CaO einem dadurch bedingten Fehler von + 1 mg  $Mg_2P_2O_7$  entsprechen. Dies stimmt mit den thatsächlichen Verhältnissen überein.

Versuch:

1. 50 cc einer Ammonphosphatlösung gaben beim Zusatz von 100 mg CaO und 5 g Citronensäure in schwach ammoniakalischer Lösung, (etwa 1% freies  $NH_3$ ) mit 30 cc Magnesiummischung

0,1723 g  $Mg_2P_2O_7$ .

2. Die Fällungsflüssigkeit enthielt 2,5 Proc. freies Ammoniak

0,1734 g  $Mg_2P_2O_7$ .

Die Differenz der beiden Bestimmungen beträgt 1,1 mg.

Fällung 1 enthielt 3,2 mg CaO<sup>4)</sup>

2 - 6,8 -

3. 50 cc derselben Ammonphosphatlösung gaben beim Zusatz von 250 mg CaO und 10 g Citronensäure, (Fällungsflüssigkeit enthielt 2,5 Proc. freies Ammoniak, 40 cc Magnesia)

0,1736 g  $Mg_2P_2O_7$ .

Der Niederschlag enthielt 7,2 mg CaO.

AgNO<sub>3</sub> reaction der Niederschläge 1, 2 und 3: eben bemerkbar

4. 50 cc derselben Ammonphosphatlösung. Zusatz von 300 mg CaO und 10 g Citronensäure. Fällungsflüssigkeit enthielt 2,5 Proc. freies Ammoniak, 40 cc Magnesia.

0,1748 g  $Mg_2P_2O_7$

Der Niederschlag enthielt 7,4 mg CaO. Die Silberreaction zeigte stärkere Mitfällung von Magnesiahydrat.

<sup>4)</sup> Bei den Kalkbestimmungen wurde immer 3 malige Fällung in essigsaurer Lösung vorgenommen.

Versuch: Es wurde die wasserlösliche Phosphorsäure in Superphosphaten nach der Molybdänmethode bestimmt, und gleichzeitig in denselben Lösungen directe Fällungen bei Gegenwart von je 5 g Citronensäure vorgenommen.

Je 50 cc Lösung entsprechen 0,5 g Substanz.

Superphosphat No. 1.

Molybdän 0,0665 — 0,0659 — 0,0662, Mittel 0,0662

Fehler

0

Citrat 30 cc Magnesiummischung

doppelte Fällung: 0,0646

— 1,6 mg

Citrat

15 cc Magnesiummischung 0,0652 — 0,0656 — 0,0647, Mittel 0,0652

— 1,0 mg

Citrat

30 cc Magnesiummischung 0,0659 — 0,0663, Mittel 0,0661

— 0,1 mg

Superphosphat No. 2.

Molybdän 0,1034 — 0,1037, Mittel 0,1036

0

Citrat 30 cc Magnesiummischung

doppelte Fällung: 0,1016

— 2,0 mg

Citrat

15 cc Magnesia 0,1019 — 0,1039, Mittel 0,1029

— 0,7 mg

Citrat

30 cc Magnesiummischung 0,1032

— 0,4 mg

## Superphosphat No. 3.

Molybdän	0,0748 — 0,0748, Mittel 0,0748	0
Citrat 30 cc Magnesiämischung		
doppelte Fällung: 0,0728		— 2,0 mg
Citrat		
15 cc Magnesiämischung	0,0731 — 0,0726 — 0,0728, Mittel 0,0728	— 2,0 mg
Citrat		
30 cc Magnesiämischung	0,0740	— 0,8 mg

Die Citratfällungen waren also bei Anwendung von 15 cc Magnesiämischung auf je 5 g Citronensäure nicht vollständig, die Differenz zwischen den Fällungen bei Gegenwart von 30 cc Magnesiämischung und den Doppelfällungen beträgt im Mittel 1,4 mg, was einem Gehalt der ursprünglichen Niederschläge an 5 mg Ca O entspricht; gefunden wurden in den Niederschlägen bloß 2,5 mg bis 4 mg Ca O. (Entsprechend einer Differenz von 0,3 bis 0,7 mg = Versuchsfehler und Mitfällung von Magnesia.)

Versuch: Von der wässrigen Lösung eines Superphosphates wurden je 50 cc entsprechend 1 g Substanz bei Gegenwart von 5 g Citronensäure mit 30 cc Magnesiämischung gefällt, im Niederschlage wurde das CaO, im Filtrat die  $P_2O_5$  bestimmt.

Molybdänfällung	0,2173	} Mittel 0,2174
	0,2176	
Citratfällung	0,2170	
	0,2170	

Der Niederschlag enthielt 4,3 mg CaO. Aus dem Filtrat wurde gefällt: 1,3 mg  $Mg_2P_2O_7$ .

Es sprechen auch die Resultate dieses Versuches für die Annahme, dass aus wässrigen Superphosphatlösungen nur Calciumammonphosphat als Verunreinigung des Niederschlages auftritt, denn bei der Citratfällung wurden 1,3 mg  $Mg_2P_2O_7$  nicht gefällt, dieselbe hätte also

$$0,2174 - 0,0013 = 0,2161 \text{ g } Mg_2P_2O_7$$

ergeben müssen, wenn kein Ca O mitgefällt worden wäre, die Mitfällung als Ca O gedacht, ergäbe

$$0,2161 + 0,0043 = 0,2204 \text{ g } Mg_2P_2O_7,$$

die Mitfällung als  $CaNH_4PO_4$  gedacht, ergäbe

$$0,2161 + 0,0013 = 0,2174 \text{ g } Mg_2P_2O_7.$$

Versuch: Ein Beauval-Phosphat (Somme) wurde zu einer weiteren Versuchsreihe benutzt, 5 g Phosphat mit Salpetersäure aufgeschlossen, der trockne Rückstand wiederholt mit Salzsäure befeuchtet, die Kieselsäure abgeschieden und je 50 cc Lösung entsprechend  $\frac{1}{2}$  g Substanz für jede Fällung verwendet.

1. Molybdänfällung	0,2709	} g $Mg_2P_2O_7$	
	0,2712		
		Magnesiämischung	
2. Citratfällung	8 g Citronensäure,	40 cc	0,2756 g
3.	9	40	0,2740
3 a.	9	50	0,2742
4.	10	40	0,2728
4 a.	10	50	0,2728
5.	15	60	0,2710

Reaction mit Silberlösung: schwach gelblich.

6. 20 g Citronensäure	80 cc Magnesiämischung
	0,2727 g $Mg_2P_2O_7$
	Reaction mit Silberlösung: gelb.
Die Kalkbestimmung in 5	ergab 4,1 mg CaO
6	6,2

Das höhere Resultat von 6 ist zum grossen Theil auf mitgefälltes Magnesiahydrat zu setzen. Es ist also auch hier im Niederschlage ausser

$MgNH_4PO_4$  nur  $CaNH_4PO_4$  anzunehmen und bewegt sich der hierdurch bewirkte Fehler bei reichlichem Zusatz von Citronensäure in ziemlich engen Grenzen.

Versuch: Lahmphosphorit wurde in derselben Weise zum Versuche benutzt. Je 50 cc = 0,5 g Substanz.

## Phosphorit No. 1.

Molybdän	0,2462
	0,2464
Citratfällung, 10 g Citronensäure	
30 cc Magnesiämischung	0,2474.

## Phosphorit No. 2.

Molybdän	0,2272
	0,2272

## Citratfällung

Wie oben	0,2286
----------	--------

## Phosphorit No. 3.

Molybdän	0,1744
	0,1742

## Citratfällung

Wie oben	0,1760
----------	--------

Die Citratfällungen enthielten 3,4 mg, 3,7 mg und 4,7 mg Ca O, waren frei von Eisenoxyd und Thonerde und enthielten Spuren von Mangan. Filtrate ergaben ein Magnesiämischung geringe Nachfällungen.

Ein anderes Phosphoritmuster in derselben Weise jedoch ohne Abscheidung der Kieselsäure untersucht, ergab

Molybdän	0,2194 g $Mg_2P_2O_7$
	0,2196 g

Citratfällung Fehler

10 g Citronensäure, 30 cc Magnesiämischung. 0,1982 — 21,3 mg

Wie voriges 40 cc Magnesiämischung. 0,2228 + 3,3 -

50 - 0,2220 + 2,5 -

Citratfällung. 8 g Citronensäure

40 cc Magnesiämischung 0,2216 + 2,1 -

Der Kalkgehalt des Niederschlages betrug bei der letzten Fällung 8,5 mg Ca O, weitere Verunreinigungen wurden nicht nachgewiesen.

Versuch: Ein Malogne-Phosphat (belgisch) in derselben Weise wie voriges untersucht, ergab

Molybdän	0,1742	} Mittel 0,1740
	0,1738	

Citratfällung, 10 g Citronensäure	Fehler
30 cc Magnesiamisch.	0,1740 ± 0
Wie voriges 40 cc Magnesiamisch.	0,1748 + 0,8 mg
50 - - -	0,1746 + 0,6 -
Citratfällung, 8 g Citronensäure	
40 cc Magnesiamisch.	0,1740 ± 0

Die Kalkbestimmung in einem Niederschlage ergab 7,3 mg CaO.

Verschiedene wässrige Lösungen von Superphosphaten zeigten nach Zusatz von Ammoncitrat freiwillige, krystallinische Ausscheidungen, noch ehe Magnesiamischung zugesetzt war, und dies besonders bei niedriger Temperatur der Flüssigkeit oft wenige Minuten nach dem Zusatz der ammoniakalischen Citratlösung. Eine solche Fällung filtrirt und mit Ammoniak von 2,5 Proc. ausgewaschen, gab nach dem Glühen 0,0808 g Rückstand und einen Kalkgehalt des letzteren von 11,3 mg, bei Anwesenheit grösserer Mengen von Magnesia.

Der Grund der freiwilligen Fällung aus der citrathaltenden Lösung ist also in einem Magnesiagehalt der Untersuchungs-Substanz, sowie deren wässriger Lösung zu suchen. Es ist jedoch hierbei anzunehmen, dass der absolute Kalkgehalt des Niederschlags unter diesen Umständen bedeutend höher ist, als er bei der gewöhnlichen Fällung mit Überschuss von Magnesiälösung gewesen wäre.

Da die Abscheidung des Magnesiaammonphosphates beim Abkühlen leichter zu erfolgen schien, versuchte ich bei vollständiger Abwesenheit von Magnesiasalzen in der mit Ammoncitrat versetzten, Kalk und Phosphorsäure enthaltenden Lösung durch Abkühlen solche krystallinische Ausscheidungen zu erhalten.

Es wurden

1. 50 cc Ammonphosphatlösung (enthaltend 158 mg  $P_2O_5$ ) mit 500 mg CaO und 10 g Citronensäure,
2. 50 cc Ammonphosphatlösung mit 250 mg CaO, 250 mg  $Fe_2O_3$  und 10 g Citronensäure,
3. 50 cc Ammonphosphatlösung mit 500 mg CaO, 250 mg  $Fe_2O_3$  und 10 g Citronensäure

in ammoniakalischer Lösung (2,5 Proc. freies Ammoniak enthaltend, Gesamtvolum der Lösung etwa 200 cc) mehrere Tage stark abgekühlt ( $-5^\circ$  bis  $+5^\circ$ ) in bedeckten Bechergläsern stehen gelassen.

No. 2 und 3 zeigten ziemlich starke Ausscheidungen von wasserhellen, körnigen, gut ausgebildeten Krystallen; dieselben wurden gesammelt und mit kaltem Wasser gut abgewaschen. Die qualitative Prüfung ergab starke Reactionen von Ammoniak, Kalk und Phosphorsäure, keine Eisenreaction. Beim Glühen ging die Substanz rasch ohne Bräunung oder Schwärzung in eine weisse krystalline Masse über.

Ein Theil der Krystalle wurde in der Platinschale bei  $100^\circ$  getrocknet und wog

0,1592 g;

nach zehnstündigem Nachtrocknen war das Gewicht

unverändert, am Gebläse geblüht, war das Gewicht des Rückstandes

0,1213 g.

Der Rückstand wurde in der bedeckten Platinschale mit  $Na_2CO_3$  geschmolzen, die Schmelze in Säure gelöst und mit Molybdän gefällt; es wurde gewogen

0,1055 g  $Mg_2P_2O_7$ .

Das Filtrat der Molybdänfällung wurde ammoniakalisch gemacht und mit oxalsaurem Ammon der Kalk gefällt, die Kalkfällung wurde in essigsaurer Lösung noch zweimal wiederholt,

gewogen: 0,0532 g CaO.

Auf 0,0532 g CaO kommen also 0,0675 g  $P_2O_5$  oder auf 1 Mol. CaO genau 2 Mol.  $P_2O_5$ .

Die Summe von 0,0532 g CaO und 0,0675 g  $P_2O_5$  gibt 0,1207 g der Verbindung,

was mit der gewogenen Menge 0,1213 g ebenfalls ziemlich genau übereinstimmt. Daraus folgt, dass der geblühte Rückstand reines Calciumpyrophosphat gewesen war.

Daraus rechnet sich für  $CaNH_4PO_4$  0,1456 g, während die bei  $100^\circ$  getrocknete Probe 0,1592 g wog, die Gewichts Differenz würde ungefähr  $1\frac{1}{2}$  Mol. Krystallwasser entsprechen.

Die quantitative Bestimmung des Ammoniaks war verunglückt und unterblieb eine Wiederholung derselben wegen Mangels an Material.

Dieser letzte, wenngleich unvollständige Versuch bestätigt also die Annahme, dass bei den Bedingungen, unter welchen die Citratfällung stattfindet, der Kalk am leichtesten als Calciumammonphosphat ausgefällt werden kann.

**Mitfällung von Mangan.** Die Schwerlöslichkeit des Manganammonphosphats in Wasser und verdünntem Ammoniak wurde schon von Gibbs (vgl. Z. anal. 1868 S. 101) zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Mangans als Pyrophosphat benutzt, wenn auch mit zweifelhaftem Erfolge (vergl. Fresenius, quantitative Analyse. 6. Aufl. S. 259). Die Fällung des Manganammonphosphats in ammoniakalischer Lösung kann nie vollständig erreicht werden, doch scheint die Möglichkeit geboten, dass bei einem höheren Gehalt der Untersuchungslösung an Mangansalzen durch das ausgefällte Magnesiumammonphosphat eine solche Menge der Manganverbindung mit niedrigeren wird, welche das Resultat wesentlich beeinflusst.

Bei Zusatz von geringer Menge reinen Mangansalzes zu Ammonphosphatlösung war allerdings keine Gewichtsvermehrung des Magnesianiederschlags der Citratfällung beobachtet worden (d. Z. 1890 S. 23); die geblühten Niederschläge zeigten jedoch starke Manganreaction. Die aus einem  $MgNH_4PO_4$ -Niederschlage abgeschiedene Kieselsäure (d. Z. S. 25) enthielt sogar Mangan<sup>5)</sup>. Es wurde

<sup>5)</sup> was natürlich auf eine fehlerhafte Kieselsäureabscheidung (zu starkes Erhitzen) zurückzuführen ist.



daher der Versuch gemacht, aus Lösungen, welche mehr oder weniger Kieselsäure und Mangan enthielten, die Phosphorsäure nach der Citratmethode zu fällen und den Mangan-gehalt des Niederschlages zu bestimmen.

Die Manganbestimmung geschah in der Weise, dass die salpetersaure Lösung des Niederschlages mit Molybdän gefällt und das ammoniakalisch gemachte (etwaige Ammoniakfällung wurde vorher abfiltrirt), mit etwas Schwefelammon versetzte Filtrat längere Zeit im verschlossenen Kolben digerirt wurde. Der gesammelte, noch unreine Schwefelmanganniederschlag wurde wieder gelöst und die Fällung des Schwefelmangans zweimal wiederholt. Die salzsaure Lösung einer Thomasschlacke ergab auf diese Weise 7,3 mg MnS, die schwefelsaure Lösung 4,8 mg MnS, was der Differenz der Molekulargewichte von  $Mn_2P_2O_7$  und  $Mg_2P_2O_7$  entsprechend einen Plusfehler des Niederschlages von 2,6 mg bez. 1,7 mg bedingt.

Verschiedene schwefelsaure Lösungen von Thomasschlacken zeigten vor dem Zusatz von Magnesiamischung starke krystallinische Ausscheidungen besonders beim Abkühlen: ein solcher Niederschlag, auf obige Weise untersucht, ergab sogar 19,6 mg Schwefelmangan, welche bei Annahme der Mitfällung als Manganammonphosphat den Niederschlag um 7 mg erhöhen mussten. Dies veranlasste die Analyse eines solchen Niederschlages.

10 g Thomasschlacke wurden mit 50 cc concentrirter Schwefelsäure aufgeschlossen; je 50 cc Lösung entsprechend 1 g Substanz mit 10 g Citronensäure in ammoniakalischer Lösung (2,5 Proc. freies Ammoniak) wenige Minuten bei etwa  $+10^\circ$  digerirt (durch mechanisches Rührwerk).

Der entstandene Niederschlag filtrirt, mit Ammoniak von 2,5 Proc. gewaschen und geglüht, wog:

a. . . . . 0,1165 g

b. . . . . 0,1168 g

und enthielt 0,0086 g CaO, 0,0236 g MgO, 0,0158 g MnO.

Die Phosphorsäurebestimmung ergab<sup>6)</sup>

a. . . . . 0,1045 g  $Mg_2P_2O_7$

b. . . . . 0,1051 g  $Mg_2P_2O_7$ .

Nimmt man den geglühten Niederschlag als ein Gemenge der Pyrophosphate an, so rechnet sich aus obigem:

0,0195 g  $Ca_2P_2O_7$

0,0317 g  $Mn_2P_2O_7$

0,0655 g  $Mg_2P_2O_7$

Summe 0,1167 g

was mit der gewogenen Menge des geglühten Niederschlages genau übereinstimmt. Die äquivalenten Mengen von Magnesia für Kalk und Mangan substituirt, gibt

0,0171

0,0248

0,0655

Summe 0,1074 g  $Mg_2P_2O_7$

<sup>6)</sup> Qualitative Reactionen solcher Niederschläge ergaben dieselben meist eisenfrei, immer frei von Schwefelsäure, sämtliche Niederschläge enthielten dagegen etwas Kieselsäure.

was mit der gefundenen Menge  $Mg_2P_2O_7$  der Phosphorsäurebestimmung ebenfalls annähernd übereinstimmt.

Durch einen solchen Gehalt des  $MgNH_4PO_4$ -Niederschlages an Mangan und Kalk würde das Resultat der Phosphorsäurebestimmung also um etwa 10 mg zu hoch werden.

Es ist jedenfalls richtig, wenn man auch diese freiwillige krystallinische Ausscheidung aus der Lösung vor dem Zusatz von Magnesiamischung auf das Vorhandensein von Magnesia in der Probe bez. deren Lösung deutet, doch scheint der Magnesiagehalt nur den Anstoss zur Ausfällung zu geben, welche bei grossem Überschuss von Phosphorsäure in der Lösung Kalk und Mangan als Phosphate in reichlicherer Menge enthält.

Man darf also eine solche vorzeitige Fällung nie als durch den Magnesiagehalt der Lösung hervorgerufene Ausfällung von  $MgNH_4PO_4$  ansprechen und die Fällung durch Zusatz von Magnesiamischung vollenden, weil man sonst Gefahr läuft, das Resultat der Bestimmung um einige Milligramme höher zu erhalten.

Um zu versuchen, ob stärkeres Abkühlen der Lösung überhaupt, auch bei grösserem Überschuss an Magnesiamischung, eine stärkere Verunreinigung des Niederschlages mit Metalloxyden zur Folge hat, wurden mehrere Fällungen in Lösungen von gleichem Ammoniakgehalte und unter sonst gleichen Umständen bei verschiedenen Temperaturen gemacht. Die Resultate waren bei  $+5^\circ$  und  $+25^\circ$  dieselben. Es scheint also nur das Abkühlen der Lösungen vor dem Magnesiazusatz und eine dadurch bedingte vorzeitige Ausfällung die Gefahr einer grösseren Verunreinigung des Niederschlages zur Folge zu haben. Mehrere mit Ammoncitratlösung vermischte Thomasschlackenlösungen vor dem Magnesiazusatz unter Abkühlen digerirt, ergaben sämtlich krystallinische Ausscheidungen und zwar eigenthümlicherweise für jede Lösung ziemlich übereinstimmende Mengen. Dieselben betragen z. B. bei Thomasschlacke No. 1: 0,0965 g und 0,0968 g bei Thomasschlacke No. 2:

0,1637 g bei Gegenwart von 10,5 g Citronensäure  
0,1642 g - - - 10,0 g -  
0,1692 g - - - 9,5 g -

Auch diese Niederschläge zeigten durchgängig bei der qualitativen Prüfung neben reichlichen Mengen von Kalk und Mangan nur Spuren von Eisen oder gänzliche Abwesenheit desselben.

**Mitfällung von Eisenoxyd.** Einen sonderbaren Widerspruch findet man in den bisherigen Veröffentlichungen über die Citratmethode bezüglich der Verunreinigung der

Niederschläge durch Eisen. Einerseits wurde die Citratmethode gerade für die Bestimmung des Phosphors in Eisen vorgeschlagen, andererseits hauptsächlich das Eisen als die Niederschläge verunreinigend betrachtet. Reis findet in den Citratniederschlägen aus salzsauren Thomasschlackenlösungen im Mittel 7 mg Eisenoxyd und kein Mangan.

Die Klärung solcher Widersprüche hat meines Erachtens allgemeineres Interesse, als bloß dasjenige der „Citratmethode“. Ich muss nach dem bisher Angeführten der Meinung sein, dass die Citratdoppelsalze des Eisens sich durch grosse Löslichkeit auszeichnen, dass die Spuren von Eisen der meisten Citratniederschläge überhaupt nur auf mechanische Einschlüsse der krystallinen Niederschläge oder Fixation in den Papierfasern zurückzuführen sind. Ich konnte in vielen Fällen in den Citratniederschlägen von Thomasschlacken nur eine schwache Rhodanreaction bekommen, manchmal blieb auch diese vollständig aus. Selbst bei ganz exorbitant gesteigertem Gehalt der Lösung durch Zusatz von Eisensalzen erhielt ich bei der gewichtsanalytischen Bestimmung des Eisens in einem Niederschlage bloß 1,8 mg  $Fe_2O_3$ .

Versuch: Die freiwillige Fällung aus einer Thomasschlackenlösung vor dem Zusatz von Magnesiummischung, welche sich voraussichtlich reicher an Eisen zeigen musste, als eine gewöhnliche Citratfällung, wurde in der oben angegebenen Weise untersucht.

Gewicht des geglähten Niederschlages 0,1692 g (bei Gegenwart von 9,5 g Citronensäure pro 1 g Substanz) Schmelze mit  $Na_2CO_3$  in Salpetersäure gelöst, Molybdänfällung 0,1597 g  $Mg_2P_2O_7$ .

Filtrat der Molybdänfällung mit überschüssigem Ammoniak gefällt, Niederschlag in  $HCl$  gelöst, Fällung mit  $NH_3$  wiederholt.

0,0024 g  $Fe_2O_3 (+ Al_2O_3 + Mn_2O_4)$  mit  $Na_2CO_3$  geschmolzen grün, enthielt also noch Mangan. Der Kalkgehalt des Gesamtniederschlages betrug 5,4 mg.

Versuch: Zu 50 cc einer schwefelsauren Thomasschlackenlösung (entsprechend 1 g Substanz), wurden 500 mg  $Fe_2O_3$  in salzsaurer Lösung zugesetzt, hierauf 10 g Citronensäure und zu der auf 2,5 Proc. freien Ammons gebrachten Lösung 40 cc Magnesiummischung; nach kräftigem Rühren und 16stündigem Stehen filtrirt.

a) 0,1515 g  $Mg_2P_2O_7$ ,  
aus 50 cc derselben Lösung ohne Eisenchloridzusatze in gleicher Weise erhalten

b) 0,1528 g  $Mg_2P_2O_7$ .  
Beide Niederschläge wurden mit Natroncarbonat geschmolzen. In a wurde der Eisengehalt bestimmt 0,0018 g  $Fe_2O_3 (+ Al_2O_3)$

b) gab eben erkennbare Rhodanreaction und mit Ammoniak keine Fällung von Eisenoxydhydrat.

Fünf Citratniederschläge aus Thomasschlackenlösungen auf gleiche Weise untersucht gaben so

geringe Eisenoxydhydratniederschläge, dass der reichlichste Niederschlag bei der Wägung

0,0009 g  $Fe_2O_3 (+ Al_2O_3)$  ergab.

**Mitfällung von Thonerde.** Die Bestimmung oder auch nur der qualitative Nachweis von sehr geringen Mengen von Thonerde ist so schwierig, dass sie bei der Prüfung der Phosphatniederschläge auf  $Al_2O_3$  ein unsicheres Resultat ergeben musste, wie aus den oben angeführten Eisenoxydhydratfällungen ersichtlich ist.

Es genügt für vorliegenden Zweck auch vollkommen, nachgewiesen zu haben, dass sich bei den Citratfällungen Eisenoxyd und Thonerde einander ähnlich verhalten. Es wurden Phosphatlösungen mit hohem Thonerdegehalt untersucht und dabei nur die schon erwähnte Thatsache bestätigt gefunden, dass Gegenwart von Thonerdesalzen die Ausfällung sehr bedeutend verzögert.

Versuch: Die schwefelsaure Lösung einer Thomasschlacke (mit bloß 9,86 Proc.  $P_2O_5$ , dagegen 18,52 Proc.  $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ ) ergab nach der Molybdänfällung:

0,1537 g  $Mg_2P_2O_7$   
0,1541 - -  
0,1542 - -

je 50 cc derselben Lösung bei Gegenwart von 10 g Citronensäure (Gesamtmflüssigkeit 2,5 Proc. freies Ammon enthaltend) ergab bei der Fällung mit 40 cc Magnesiummischung (Niederschläge geschüttelt und nach 16 Stunden filtrirt):

0,1440 g  $Mg_2P_2O_7$   
0,1444 - -  
0,1449 - -  
0,1479 - -  
0,1487 - -  
0,1492 - -  
0,1517 - -  
0,1536 - -  
0,1544 - -

Eine andere thonerdereiche Thomasschlacke gab nach der Molybdänfällung:

0,1458 g  $Mg_2P_2O_7$   
0,1460 - -

Die Citratfällung, wie oben ausgeführt, ergab:

0,1487 g  $Mg_2P_2O_7$   
0,1493 - -  
0,1516 - -  
0,1444 - -

Versuch: Eine Ammonphosphatlösung wurde mit 50 cc einer möglichst concentrirten klaren Lösung von schwefelsaurer Thonerde (von unbekanntem Gehalt) versetzt und bei Gegenwart von 10 g Citronensäure mit 40 cc Magnesiummischung gefällt. (Filtration nach 24 Stunden.)

Die Niederschläge mit Natroncarbonat geschmolzen, mit Molybdänsäure von der Phosphorsäure befreit, Molybdänfiltrat mit geringem Ammoniaküberschuss aufgekocht.

Die geringe weissliche flockige Fällung am Filter gesammelt, gegläht, wog:

0,0009 g.

Nach dem Schmelzen des Glührückstandes mit  $KH\ SO_4$  war durch Ammoniak keine Fällung mehr zu erhalten.

Die Bestimmung der Metalloxyde in den  $Mg\ NH_4\ PO_4$ -Niederschlägen und besonders die Bestimmung von Eisenoxyd und Thonerde wurden hauptsächlich in der schwefelsauren Lösung der Phosphate vorgenommen aus dem Grunde, weil die Gegenwart von Kieselsäure in schwefelsauren Lösungen eine Verunreinigung des Niederschlages durch Salze am wenigsten beeinflussen konnte und die gefundenen Mengen der Metalloxyde dadurch voraussichtlich am geringsten waren.

Beleg: Eine Thomasschlacke (mit 8,44 Proc.  $Si\ O_2$ ) mit Salzsäure (ohne längeres Kochen) aufgeschlossen, 50 cc der Lösung, entsprechend 0,5 g Substanz mit Ammonicitrat (10 g Citronensäure) und Ammoniak versetzt, der gallertig aussehende Niederschlag filtrirt, mit Ammoniak gewaschen und gegläht, wog:

0,0430 g  
und 0,0440 g

was einem Kieselsäuregehalt der Substanz von 8,60 und 8,80 entsprechen würde.

Die geglähten Niederschläge enthielten jedoch reichlich Mangan und Eisen. Es hatte also die durch Ammoniak ausgeschiedene Kieselsäure Salze dieser Metalle eingeschlossen. Aus derselben Lösung wurde bei Gegenwart von Ammonicitrat aus schwach ammoniakalischer Flüssigkeit mit Magnesia die  $P_2\ O_5$  gefällt, nachträglich Ammoniak zugesetzt (bis 2,5 Proc.) und der Niederschlag am Filter mit sehr verdünnter Salzsäure gelöst; es blieben 0,0122 g  $Si\ O_2$  zurück.

Aus dem Filtrate wurde noch eine kieselsäurehaltige  $Mg\ NH_4\ PO_4$ -Fällung erhalten.

Bei sämtlichen bisherigen Versuchen waren die Bestimmungen der verunreinigenden Metalloxyde in solchen  $Mg\ NH_4\ PO_4$ -Niederschlägen ausgeführt, welche bei Gegenwart eines erheblichen Überschusses von Ammonicitrat erhalten wurden. Es ist also damit nachgewiesen, dass bei den Citratfällungen nach solchen Vorschriften Eisenoxyd und Thonerde in sehr geringer Menge mitausfallen, Kalk und Mangan das Resultat wesentlich erhöhen können. Beim Arbeiten nach anderen Vorschriften, mit einem geringen Citronensäurezusatz können die Niederschläge eher mehr als weniger verunreinigt sein und mag es dann auch wohl möglich sein, dass Eisenoxyd und Thonerde als Phosphate in grösserer Menge ausfallen. Jedenfalls bleiben sie diesfalls auch bei doppelter Fällung als Verunreinigungen im Niederschlage (vergl. Grupe-Tollens) sowie ein Theil der Kieselsäure.

Die Abscheidung des Kalkes mit Oxalaten kann nur bei manganfreien Lösungen einen Erfolg versprechen; dabei ist die durch die Gegenwart von Thonerdesalzen verzögerte Ausfällung zu berücksichtigen und ausserdem ein der Menge des zugesetzten Oxalates entsprechender Überschuss von Magnesia-mischung bei der Fällung zu verwenden.

Versuch: 5 g eines Somme-Phosphates wurden mit 20 cc Salzsäure (1,12 spec. Gew.) aufgeköcht, 50 cc einer concentrirten Lösung von neutralem Kaliumoxalat zugefügt (entsprechend 15 g  $K_2\ C_2\ O_4$ ) und schliesslich auf 500 cc aufgefüllt.

Je 50 cc des Filtrates (entsprechend 0,5 g Substanz) wurden zur Molybdänfällung eingedampft und eingeäschert und ergaben:

0,2524 g  $Mg_2\ P_2\ O_7$   
0,2528 - -

Die Citratfällungen in Flüssigkeiten von 2,5 Proc. freien  $NH_3$  mit je 25 cc Magnesiämischung und Zusatz von:

	Citronensäure	$Mg_2\ P_2\ O_7$
1.	0,5 g	{ 0,2587 g 0,2551 -
2.	1 -	{ 0,2529 - 0,2518 -
3.	2 -	{ 0,2508 - 0,2507 -
4.	3 -	{ 0,2494 - 0,2493 -
5.	4 -	{ 0,2475 - 0,2476 -
6.	5 -	{ 0,2462 - 0,2455 -

Bei höherem Zusatz von Magnesiämischung war die Mitfällung von Magnesiahydrat sehr bedeutend.

Die Abscheidung des Kalkes gewährt also bei der Citratmethode schon deshalb keinen Vortheil, weil dadurch keine grössere Sicherheit der Methode erreicht werden kann. Sind ausser Kalk keine anderen Metalloxyde zugegen, so kann durch genügenden Zusatz von Ammonicitrat die Mitfällung von Kalk auf einem bestimmten Mass erhalten werden. Sind ausser dem Kalk andere Metalloxyde zugegen, so muss auch nach der Abscheidung des Kalkes ein entsprechender Überschuss von Ammonicitrat und ein dementsprechender Überschuss von Magnesiämischung zugesetzt werden.

Dass ein Überschuss von Magnesiämischung bei der Citratmethode keine stärkere Verunreinigung des Niederschlages mit Magnesiahydrat verursacht, sobald man in genügend ammoniakalischer Flüssigkeit (2,5 Proc.  $NH_3$ ) fällt, möge noch folgendes Beispiel bestätigen.

Von der schwefelsauren Lösung einer Thomasschlacke werden je 50 cc entsprechend 1 g Substanz, bei Gegenwart von je 10 g Citronensäure gefällt. Filtration nach 16 Stunden.

Magnesiainischung	Mg <sub>3</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
20 cc	0,2466 g
25 cc	0,2477
30 cc	0,2483
40 cc	0,2522
60 cc	0,2512
80 cc	0,2516

Orthophosphatreaction mit Silberlösung sehr gering.

In den meisten Fällen dürfte bei der Untersuchung der schwefelsauren Lösung von Thomasschlacken wohl ein Zusatz von 40 cc Magnesiainischung genügen (bei Gegenwart von etwa 6 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> als Sulfat und 10 g Citronensäure als Citrat).

Die von K. Müller für die Analyse von Thomasschlacken angegebene Vorschrift ist nach obigen Ausführungen unzweifelhaft die beste der bisherigen Abänderungen der Citratmethode betreffs ihrer Principien, der Anwendung grosser Substanzmengen für eine Fällung und der Anwendung eines bedeutenden Überschusses von Ammonicitrat, jedoch scheint auch dabei noch die Menge der verunreinigenden Mitfällungen auch aus schwefelsaurer Lösung von so vielen Umständen abhängig zu sein, dass die Methode bei Substanzen von wechselnder Zusammensetzung immerhin Abweichungen von dem richtigen Resultate erwarten lässt, deren Grösse sich der Schätzung entzieht. Da jedoch der erzielte Niederschlag ein Gemenge der Metallammonphosphate mit etwas Kieselsäure darstellt, so könnte in der Fabrikscontrole ebenso gut die Titrierung des Ammoniaks oder der Phosphorsäure des Niederschlages eine Rolle spielen mit Berücksichtigung einer mittleren Correction für die ungfällt bleibende Phosphorsäure.

Für die rasche Analyse der Superphosphate ist die directe Fällung bei Gegenwart von Ammonicitrat jedenfalls am ehesten geeignet, und besonders der Märcker'sche Vorschlag, eine 10 Proc. Citronensäure enthaltende ammoniakalische Citratlösung zu verwenden, sehr bequem und auch am richtigsten, weil die Fällung dann in stärker ammoniakalischer Lösung erfolgt und eine Verunreinigung des Niederschlages mit Magnesiahydrat am wenigsten zu befürchten ist.

Im Folgenden gebe ich eine Gegenüberstellung einiger nach der Molybdänmethode und nach der Citratmethode erhaltener Resultate.

#### IV.

Die von mir ausgeführten Molybdänfällungen wurden durch Digestion der Untersuchungslösung mit grossem Überschuss von

Ammonitrat - Molybdänlösung<sup>1)</sup> bei etwa 60° erhalten. Die Molybdänniederschläge wurden bei Gegenwart von Kieselsäure in der Lösung mit Wasser ausgewaschen<sup>2)</sup>. Das kieselmolybdänsaure Ammon<sup>3)</sup> zeigte sich bei 60° ausgefällt leicht in Wasser löslich und war das Verschwinden der intensiv gelben Färbung der Lösung desselben ein Indicator für genügendes Auswaschen. Der gelbe Molybdänniederschlag wurde in Ammoniak von 2,5 Proc. gelöst und aus dieser Lösung mit Magnesia gefällt.

Bezüglich des Aufschliessens der Substanz mit Säure möchte ich hier noch einschalten, dass ich das Aufschliessen der Thomasschlacken mit Salzsäure oder Schwefelsäure dem Lösen der Substanz bei Abscheidung der Kieselsäure nicht für vollkommen gleichwerthig halte<sup>4)</sup>. Besonders bei längerem Kochen mit nicht zu stark verdünnter Salzsäure zeigte sich die gallertig ausgeschiedene Kieselsäure derart mit der hochconcentrirten Phosphatlösung durchtränkt, dass selbst oftmaliges Auskochen derselben mit Wasser und verdünnter Salpetersäure nicht sämtliche Phosphorsäure in Lösung zu bringen vermochte. Das Gewicht des erhaltenen Magnesiapyrophosphates war in einigen Fällen constant um 2 bis 3 mg niedriger bei der Salzsäure-Aufschliessung als nach Abscheidung der Kieselsäure. Aber auch die schwefelsaure Lösung gab im Vergleich zur Lösung, aus der die Kieselsäure abgeschieden war, nicht das Mehr, welches aus der durch den ausgeschiedenen Gyps bewirkten Volumenänderung berechnet wurde. In einem solchen Fall gelang es mir auf etwas umständlichem Wege nachzuweisen, dass das Gemenge von Gyps und Kieselsäure **aufgeschlossene** Phosphate zurückgehalten hatte. Eine ähnliche Beobachtung ist auch schon von anderer Seite gemacht worden; die Chemikerversammlung in Hannover verwarf das Aufschliessen mit concentrirter Schwefelsäure, weil dabei von dem ausgeschiedenen Gypse auch Phosphate eingeschlossen und der Lösung entzogen blieben.

<sup>1)</sup> Landw. Vers. 1882 S. 409. Z. anal. 1882 S. 286 sowie Stünkel, Wetzke und Wagner das. 1882 S. 286.

<sup>2)</sup> Vergl. Chemzg. 1887 S. 223. Z. anal. 1887 S. 583.

<sup>3)</sup> Vergl. Chem. Centr. 1857 S. 691, sowie 1858 S. 102; Z. anal. 1871 S. 469.

<sup>4)</sup> Vgl. im Gegensatz hierzu Kennepohl Chemzg. 1887 S. 1089, sowie Reis d. Z. 1889 S. 354.

<sup>5)</sup> Über den Einfluss der Kieselsäure bei der Molybdänfällung wurden übrigens viele widersprechende Beobachtungen gemacht, vergl. Jenkins: Chem. Centr. 1876 S. 327. Atkinson das. 1877 S. 359. Bertrand: Mon. scient. XIII; Jahresb. f. Agricult. 1883 S. 318.

Nach Folgendem ist dasselbe jedoch der Aufschliessung mit Salzsäure vorzuziehen, weil die Fehler durch Phosphorsäureverlust in beiden Fällen vorkommen können, bei der Schwefelsäure-Aufschliessung jedoch die Kieselsäureabscheidung immer weiter geht als beim Aufschliessen der Probe mit Salzsäure oder Salpetersalzsäure, was für das Arbeiten nach der Molybdänmethode nur von Vortheil sein kann. Bei dem Aufschliessen mit Schwefelsäure wird allerdings noch ein zweiter Fehler (Volumenänderung durch ausgeschiedenen Gyps) gemacht, der aber dem ersteren entgegenwirkt und ziemlich constant ist, so dass beide Fehler sich sogar gegenseitig aufheben können.

Sämmtliche Citratfällungen der folgenden Versuche in Flüssigkeiten von annähernd 2,5 Proc. freien  $\text{NH}_3$ , wo nicht anders bemerkt.

Versuch: Thomasschlacken. Verschiedene Aufschliessverfahren. Die Zahlen bedeuten Gramme  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .

#### A. Molybdänfällungen.

Nr.	Kieselsäure abgeschieden. Mit Ammonitrat ausgewaschen	Kieselsäure abgeschieden. Mit Wasser ausgewaschen	Salzsäure-Aufschliessung	Schwefelsäure-Aufschliessung
1.	0,1376 a <sup>6)</sup> 0,1374 b	0,1369 a 0,1367 b	0,1352 } 0,1356 } 0,1351 } 0,1354 } <sup>d</sup>	0,1368 e
2.	0,1787 a <sub>1</sub> 0,1786 b <sub>1</sub>	0,1786 a <sub>1</sub> 0,1786 b <sub>1</sub>	0,1742 c <sub>1</sub> 0,1748 } 0,1748 } <sup>d<sub>1</sub></sup>	0,1787 f <sub>1</sub> 0,1790 } <sup>e<sub>1</sub></sup> 0,1787 f <sub>1</sub>
3.	0,1976 a <sub>2</sub> 0,1971 } 0,1964 } <sup>b<sub>2</sub></sup>	0,1968 } 0,1975 } <sup>a<sub>2</sub></sup> 0,1965 b <sub>2</sub>	0,1956 } 0,1965 } <sup>c<sub>2</sub></sup> 0,1956 } 0,1967 } <sup>d<sub>2</sub></sup>	0,1968 e <sub>2</sub> 0,1963 f <sub>2</sub>
4.	0,1900 } 0,1895 } <sup>a<sub>3</sub></sup> 0,1901 } 0,1900 } <sup>b<sub>3</sub></sup> 0,1906 c <sub>3</sub>	0,1898 } 0,1896 } <sup>a<sub>3</sub></sup> 0,1904 } 0,1895 } <sup>b<sub>3</sub></sup> 0,1907 c <sub>3</sub>	0,1872 } 0,1867 } <sup>d<sub>3</sub></sup> 0,1870 } 0,1870 c <sub>3</sub>	0,1902 f <sub>3</sub> 0,1908 g <sub>3</sub>

B. Citratfällungen aus kieselsäurefreier Lösung, je  $\frac{1}{2}$  g Substanz mit 5 g Citronensäure, 25 cc Magnesia-mischung.

Nr.	Einmalige Fällung	Doppelte Fällung	Dreimalige Fällung
1.	0,1316	0,1335	—
2.	0,1738	0,1702	—
3.	0,1951	0,1929	0,1927
4.	0,1893	0,1875	0,1867

<sup>6)</sup> Die verschiedenen Buchstaben bedeuten verschiedene Lösungen.

C. Citratfällungen aus salzsaurer und schwefelsaurer Lösung, je 1 g Substanz mit 10 g Citronensäure, 25 cc Magnesia-mischung.

Nr.	H Cl-Lösung	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Lösung
1.	0,2680 (0,1340) <sup>7)</sup>	0,2556 (0,1278)
2.	0,3590 (0,1795)	0,3424 (0,1712)
3.	0,4006 <sup>8)</sup> (0,2003)	0,3856 <sup>9)</sup> (0,1928)
4.	0,3926 (0,1963)	0,3748 (0,1874)

Die folgenden Citratfällungen wurden im durchlochten Tiegel über Asbest gewogen. Feinflockiger Asbest von Kahlbaum. (Präpariren des Asbests mit Salzsäure kann die Masse desselben sehr angreifen.)

Versuch: Schwefelsaure Lösungen von Thomasschlacken, je 1 g Substanz = 50 cc pro Fällung mit 10 g Citronensäure.

Nr.	Molybdän-Methode g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	Citratfällung		
		25 cc Magnesia-mischung	40 cc Magnesia-mischung	60 cc Magnesia-mischung
1.	0,2171	0,2196	0,2240	0,2244
2.	0,2172	0,2108 0,2106	0,2194	0,2192
3.	0,2126	0,2060	0,2112 0,2118	0,2140

Versuch: Schwefelsaure Lösung von Thomasschlacken, je 1 g Substanz = 50 cc pro Fällung mit 10 g Citronensäure. Fällung in schwach ammoniakalischer Lösung (etwa 1%  $\text{NH}_3$ ).

Nr.	Molybdän-Methode	Citratfällung 25 cc Magnesia-mischung	Citratfällung 40 cc Magnesia-mischung
1.	0,1938	0,1939	0,1962
2.	0,2243	0,2248	0,2267
3.	0,2713	0,2713	0,2800
4.	0,3271	0,3218	0,3269

Versuch: Salzsäure Lösung von Thomasschlacken, je 1 g Substanz = 50 cc pro Fällung mit 10 g Citronensäure.

<sup>7)</sup> Die eingeklammerten Zahlen sind je die Hälfte der erhaltenen Fällung (um mit den vorigen direct vergleichen zu können).

<sup>8)</sup> Enthielt 12,3 mg  $\text{SiO}_2$ .

<sup>9)</sup> Enthielt 1,8 mg  $\text{SiO}_2$ .

Nr.	Molybdän-Methode	Citratfällung 25 cc Magnesia-mischung	Citratfällung 40 cc Magnesia-mischung
1.	0,2534	0,2572	0,2691
2.	0,2708	0,2712	0,2834
3.	0,2120	0,2131	0,2246 <sup>10)</sup>

Versuch: Salzsäure Lösung von Rohphosphaten, je 5 g Substanz = 50 cc mit 10 g Citronensäure.

	Molybdän	Citrat. 25 cc Magnesia-mischung	
	Mittel	Mittel	
Ciply-Phosphat Nr. 1.	0,1788	0,1788	0,1801 0,1797 0,1804
Ciply-Phosphat Nr. 2.	0,1665 0,1663	0,1664	0,1699 0,1701 0,1700
Somme-Phosphat Nr. 1.	0,2517 0,2532	0,2524	0,2557 0,2565
Somme-Phosphat Nr. 2.	0,2565 0,2565	0,2565	0,2601 0,2608 0,2606
Somme-Phosphat Nr. 3.	0,2573 0,2574	0,2573	0,2608 0,2626 0,2666
Phosphorit Nr. 1.	0,2362 0,2348	0,2355	0,2387 0,2388 0,2390 <sup>11)</sup>
Phosphorit Nr. 2.	0,2556 0,2564	0,2560	0,2599 0,2595 0,2596
Phosphorit Nr. 3.	0,1973 0,1963	0,1968	0,1978 0,1998 0,2005
Phosphorit Nr. 4.	0,2556 0,2570	0,2563	0,2585 0,2596 0,2599

Wasserlösliche Phosphorsäure in Superphosphaten. Bei den Citratfällungen durchgehends Verwendung von ammoniakalischer Citratlösung. Da die Lösung von Pyrophosphaten weder durch Molybdänlösung, noch durch Magnesia-mischung gefällt wird, wurde bei Doppelsuperphosphat die Lösung mit Salpetersäure gekocht, der Zusatz von Salpetersäure aber möglichst beschränkt<sup>12)</sup>, weil nach einem vorläufigen Versuch (S. 24 d. Z.) grössere Mengen von Nitraten bei Anwendung von Citronensäure fällungshindernd wirken.

Versuch: Die wässrige Lösung eines Doppelsuperphosphates 50 cc = 0,5 g Substanz bez. 25 cc = 0,25 g Substanz wurde

<sup>10)</sup> Enthielt 3,4 mg Si O<sub>2</sub>.

<sup>11)</sup> 2,8 mg Si O<sub>2</sub> enthaltend.

<sup>12)</sup> Je 10 cc Salpetersäure von 1,19 spec. Gew.

mit reichlichem Überschuss von Ammonnitrat-molybdänlösung (300 cc = 15 g Mo O<sub>3</sub> bez. 200 cc = 10 g Mo O<sub>3</sub>) gefällt, ohne vorheriges Digeriren der Lösung mit Salpetersäure. Molybdänfällung; 1 Stunde am kochenden Wasserbade

1 Stunde abkühlen lassen, filtrirt.

0,1850 g Mg<sub>2</sub> P<sub>2</sub> O<sub>7</sub> 47,36 Proc. P<sub>2</sub> O<sub>5</sub>  
0,1825 - - 46,72 - -

Desgl. 1 Stunde am kochenden Wasserbade, nach 24 Stunden filtrirt.

0,1874 g Mg<sub>2</sub> P<sub>2</sub> O<sub>7</sub> 47,97 Proc. P<sub>2</sub> O<sub>5</sub>  
0,1869 - - 47,85 - -

Desgl. 2 Stunden bei 70°, 1 Stunde abkühlen lassen, filtrirt.

0,1807 g Mg<sub>2</sub> P<sub>2</sub> O<sub>7</sub> 46,30 Proc. P<sub>2</sub> O<sub>5</sub>

Desgl. 2 Stunden bei 70°, nach 24 Stunden filtrirt.

0,1872 g Mg<sub>2</sub> P<sub>2</sub> O<sub>7</sub> 47,92 Proc. P<sub>2</sub> O<sub>5</sub>

Zur kochenden (mit Salpetersäure 10 Minuten gekocht) Phosphatlösung wurde die Molybdänlösung zugegossen.

Filtration nach dem Abkühlen.

0,1885 g Mg<sub>2</sub> P<sub>2</sub> O<sub>7</sub> 48,26 Proc. P<sub>2</sub> O<sub>5</sub>

25 cc Lösung wurden eingedampft, mit Na<sub>2</sub> CO<sub>3</sub> geglüht, die salpetersaure Lösung der Schmelze mit Molybdän gefällt.

0,1895 g Mg<sub>2</sub> P<sub>2</sub> O<sub>7</sub> 48,51 Proc. P<sub>2</sub> O<sub>5</sub>

Citratfällungen:

50 cc Lösung mit 5 g Citronensäure, 25 cc Magnesia-mischung.

0,3285 g Mg<sub>2</sub> P<sub>2</sub> O<sub>7</sub> 42,05 Proc. P<sub>2</sub> O<sub>5</sub>  
0,3288 - - 42,09 - -  
0,3232 - - 41,37 - -

50 cc Lösung mit 10 g Citronensäure, 25 cc Magnesia-mischung.

0,3176 g Mg<sub>2</sub> P<sub>2</sub> O<sub>7</sub> 40,66 Proc. P<sub>2</sub> O<sub>5</sub>  
0,3180 - - 40,77 - -

50 cc Lösung mit Salpetersäure aufgeköcht, nach 24 Stunden 5 g Citronensäure, 25 cc Magnesia-mischung.

0,3376 g Mg<sub>2</sub> P<sub>2</sub> O<sub>7</sub> 43,21 Proc. P<sub>2</sub> O<sub>5</sub>  
0,3376 - - 43,21 - -

50 cc Lösung mit Salpetersäure aufgeköcht (10 Minuten), 1 Stunde abgekühlt, 5 g Citronensäure, 25 cc Magnesia-mischung.

0,3338 g Mg<sub>2</sub> P<sub>2</sub> O<sub>7</sub> 42,73 Proc. P<sub>2</sub> O<sub>5</sub>  
0,3332 - - 42,65 - -

25 cc Lösung mit Salpetersäure gekocht (10 Minuten), nach 24 Stunden 5 g Citronensäure, 25 cc Magnesia-mischung.

0,1702 g Mg<sub>2</sub> P<sub>2</sub> O<sub>7</sub> 43,57 Proc. P<sub>2</sub> O<sub>5</sub>  
0,1704 - - 43,62 - -

Versuche: Je 50 cc Superphosphatlösung = 1 g Substanz mit 5 g Citronensäure, 25 cc Magnesia-mischung. (S. umstehende Tabelle).

Ich habe früher als Schlussfolgerungen aus meinen Versuchen hauptsächlich die Einhaltung zweier Grundbedingungen als für die Citratfällung wesentlich hingestellt. Diese beiden Grundbedingungen waren Anwendung eines Überschusses von Ammoncitrat und

Molybdän	Citrat	Molybdän	Citrat
0,2808	0,2812	0,1740	0,1736
0,2778	0,2796	0,1431	0,1427
0,2732	0,2750	0,1082	0,1083
0,2642	0,2648	0,1054	0,1074 <sup>13)</sup>
0,2411	0,2413	0,1032	0,1018
0,2385	0,2402	0,1028	0,1008
0,1792	0,1790	0,1010	0,1000
0,1763	0,1759		

Anwendung eines dementsprechenden Überschusses von Magnesia<sup>14)</sup>. Dem habe ich als Ergebniss der vorstehenden Versuche noch beizufügen:

1. Das Aufschliessen der Phosphate mit Salzsäure hat für die Citratfällung den Nachtheil, dass der erhaltene Niederschlag mit Kieselsäure stark verunreinigt wird; die Menge der mitgefällten Kieselsäure beträgt immer mehrere Milligramme, dieselbe ist aber ausserdem die directe Veranlassung zu einer grösseren Verunreinigung mit Salzen.

2. Das Aufschliessen mit Schwefelsäure ergibt eine kieselsäurearme Lösung, trotzdem ist anzunehmen, dass jeder Niederschlag mit mindestens 1 mg Si O<sub>2</sub> verunreinigt ist.

3. Auch bei bedeutendem Überschuss von Ammonicitrat und sehr geringem Kalkgehalt der Lösung (Superphosphate) enthält der geglühte Niederschlag mehrere Milligramme Ca O als Pyrophosphat und ist der dadurch bedingte Plusfehler des gewogenen Mg<sub>2</sub> P<sub>2</sub> O<sub>7</sub> auf 1 bis 2 mg zu schätzen.

4. Die Gegenwart von Mangansalzen übt denselben Einfluss und kann die Verunreinigung des geglühten Niederschlages mit Manganpyrophosphat unter Umständen (der Schwerlöslichkeit des Manganammonphosphats entsprechend) sehr bedeutend werden.

5. Die Verunreinigung des Niederschlages durch Eisenoxyd und Thonerde ist in kieselsäurearmen, schwefelsauren Lösungen der Phosphate sehr gering, auch bei Gegenwart grosser Mengen dieser Oxyde; dieselben verzögern jedoch die Ausfällung.

6. Eine geringe Verunreinigung des Niederschlages mit Magnesiahydrat ist bei der Citratfällung immer zu erwarten; dieselbe ist am geringsten, wenn in ammoniakalischer Lösung (2,5 Proc. NH<sub>3</sub>) gefällt wird, und kann nur bei Fällungen in annähernd neutraler Lösung und bei Gegenwart grösserer Mengen von Alkalisalzen bedeutend werden.

7. Allen diesen Verunreinigungen steht die unvollständige Ausfällung der Phosphorsäure gegenüber, welche im günstigen Falle 1 bis 2 mg Mg<sub>2</sub> P<sub>2</sub> O<sub>7</sub> entspricht.

<sup>13)</sup> Kalisuperphosphat mit 10,28 Proc. K<sub>2</sub> O.

<sup>14)</sup> Vergl. diesbezügl. auch David Lindo. Chem. News 48; Jahresb. für Agricult. 1883. S. 318.

8. Bei Controlirung der Citratfällung durch die Molybdänmethode ist bei kieselsäurereichen Substanzen auf die Aufschliessmethode Rücksicht zu nehmen.

Bei Anwendung der Citratmethode für die Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure der Superphosphate dürfte nach vorstehenden Vergleichsanalysen die Differenz gegen die Molybdänmethode im maximum  $\pm 2$  mg =  $\pm 0,128$  Proc. betragen und Minusfehler hauptsächlich bei niedrigem Phosphorsäuregehalt zu erwarten sein. (Vorschrift: 1 g Substanz, 5 g Citronensäure, 25 cc Magnesia, Ammoniakgehalt der Fällungsflüssigkeit 2,5 Proc.)

Für Thomasschlacken und Rohphosphate hat man auch beim Arbeiten mit schwefelsauren Lösungen einen Plusfehler zu erwarten, der in Kieselsäure- und Manganarmen Lösungen sehr gering sein kann für dessen Grösse sich indess kein Durchschnittswerth feststellen lässt.

Bonn, Laboratorium der landwirthschaftlichen Versuchs-Station.

### Eine neue Methode zur Bestimmung der Ferrocyanalze und des Gehaltes der Blutlaugenschmelze.

Von

R. Zaloziacki.

Auf Veranlassung von Prof. Lunge habe ich Versuche über die Möglichkeit der Umwandlung des Ferrocyanatriums in Ferrocyankalium angestellt in der Voraussetzung, die Fabrikation des Blutlaugensalzes etwa in der Art abändern zu können, dass ursprünglich nicht das Kalium-, sondern das Natriumsalz dargestellt werden sollte — man also die theuere Potasche bei der Schmelze durch die billige Soda ersetzen durfte. Dieser Vortheil wäre nicht gering anzuschlagen, wenn man bedenkt, dass 3 bis 4 mal so viel Potasche in den Process eingeführt wird, als später in Form des Blutlaugensalzes aus der Fabrikation austritt und dass dabei bis zu 1,5 Th. Potasche in Folge anderweitiger Umsetzungen bei der Fabrikation verloren gehen. Da eine directe Umwandlung des Natrium- in das Kaliumsalz unwahrscheinlich erschien, hat Prof. Lunge dieselbe indirect durch Vermittlung des Zinksalzes ausführen wollen, nachdem bereits Newall und Sisson<sup>1)</sup> sich des Zinksalzes zur Ab-

<sup>1)</sup> J. Soc. Ind. 1887. S. 349. Fischer's Jahresb. 1887. S. 531.