

Dieses Verfahren würde dann besondere Aussicht haben, allgemein angewandt zu werden, wenn auch die Phosphorsäurebestimmung mit derselben Lösung ausgeführt werden könnte. Schon O. Lange empfiehlt in einer Abhandlung: „Zur Bestimmung von Stickstoff und Phosphorsäure in organischen Körpern“ (Chemzg. 1888, 1587), Phosphorsäure- und Stickstoffbestimmung zu vereinigen. Bisher begegnete aber die Anwendung des Quecksilbers in diesem Falle gewissen Bedenken. Denn, wenn auch das Quecksilbersalz die Genauigkeit der Phosphorsäurebestimmung nach der Citratmethode nicht beeinflusst, wie schon Lange in der oben angeführten Arbeit hervorhebt, fällt doch beim Zubringen der ammoniakalischen Citratlösung in den meisten Fällen eine solche Menge Quecksilber aus, dass der Phosphorsäureniederschlag nicht weiss, sondern grauschwarz aussieht. Diese Menge Quecksilber beim Glühen in die Luft zu jagen, könnte vielleicht auf die Dauer doch zu Gesundheitsschädigungen führen. Man wandte deshalb beim Aufschluss das viel weniger energisch wirkende Kupfersulfat an, oder bestimmte Phosphorsäure und Stickstoff in zwei verschiedenen Portionen.

Nun gibt es aber ein sehr einfaches Mittel, das Mitfallen des Quecksilbers mit dem Phosphorsäureniederschlag zu verhüten. Das Mercurisulfat nämlich, das sich vorzugsweise beim Aufschluss nach Kjeldahl bildet, wird durch die ammoniakalische Lösung von Ammoncitrat nicht gefällt, sondern nur die geringeren Mengen des Quecksilberoxydsalzes, die fast stets vorhanden sind, werden durch die Ammonsalzlösung in das gelöst bleibende Oxydsalz und metallisches Quecksilber zerlegt, welches sich dem Phosphorsäureniederschlag beimischt. Man kann also den Übelstand vermeiden, wenn man das Mercurosalz entfernt, und zwar geschieht dies sehr einfach durch Überführung in das Chlorür mittels Natriumchloridlösung. Wendet man zum Aufschluss 50 bis 60 cc Schwefelsäure an und füllt die erhaltene Lösung auf 500 cc auf, so wird die Säure verdünnt genug, dass sich das Quecksilberchlorür fast quantitativ unlöslich abscheidet. Verschiedene Versuche ergaben, dass bei Anwendung von Natriumchlorid der Phosphorsäureniederschlag nur noch höchstens 1 mg Quecksilber enthält, dessen Verflüchtigung sicherlich gefahrlos ist, während ohne Anwendung von Natriumchlorid dem Niederschlag sehr oft 4 mg und mehr Quecksilber beigemischt ist.

Nach dem oben Gesagten verfährt man bei der Bestimmung von Phosphorsäure und (organischem) Gesamtstickstoff folgender-

maassen: 10 g Substanz werden in einem mit einer Marke für 500 cc versehenen Kolben mit 50 bis 60 cc Schwefelsäure, 2 g Quecksilber und etwas Paraffin versetzt, zunächst wegen des Schäumens vorsichtig mit kleiner Flamme erwärmt, dann bis zur Entfärbung gekocht. Die Flüssigkeit wird nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt, mit 1 cc gesättigter Natriumchloridlösung versetzt, abgekühlt, aufgefüllt, durch ein Faltenfilter filtrirt und je 50 cc zur Phosphorsäurebestimmung nach der Citratmethode und zum Abdestilliren des Ammoniaks verwandt.

Der Aufschluss grosser Mengen Substanz nach Kjeldahl stellt sehr hohe Anforderungen an die Widerstandsfähigkeit der Kolben. An der Versuchstation Pommritz sind seit etwa $\frac{1}{4}$ Jahr Rundkolben aus Jenaer Glas von Schott & Gen. im Gebrauch. Während die früher verwandten Kolben aus böhmischem Glas das Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure nur verhältnissmässig wenige Mal aushielten, ist von den Jenaer Kolben noch kein einziger gesprungen, trotzdem dass sie sehr häufig verwandt und über freier Flamme ohne Drahtnetz erhitzt werden, wodurch der Aufschluss sehr beschleunigt wird¹⁾. Die Rundkolben werden auf flache Klötzchen mit kreiscylindrischem Ausschnitt gestellt und sind beim Filtriren o. dgl. genau so bequem zu handhaben, wie solche mit flachem Boden.

Über die Bestimmung von Eisenoxyd und Thonerde in Mineralphosphaten.

Von

Dr. W. Hess.

Die Bestimmung von Eisenoxyd und Thonerde in Mineralphosphaten wird zur Zeit wohl allgemein nach der von Jones (d. Z. 1891, 3) modificirten Glaser'schen (d. Z. 1889, 636) Alkoholmethode ausgeführt, während die früher übliche Acetatmethode fast ganz ausser Gebrauch gekommen ist. Seit der Veröffentlichung der Jones'schen Arbeit 1891 sind von verschiedenen Autoren (v. Gruber, Z. anal. 1891, 207, Smetham, d. Z. 1893, 466) günstige Resultate mit der in derselben beschriebenen Methode erhalten worden. Andererseits liegen jedoch auch Versuche vor, auf Grund deren die Genauigkeit und Zuverlässigkeit

¹⁾ Auch bei der Ammoniakdestillation empfiehlt es sich, Kolben aus Jenaer Glas als Vorlagen zu verwenden, da dasselbe an Wasser selbst bei langem, starkem Kochen kein Alkali abgibt.

der Glaser-Jones'schen Methode angezweifelt wird. So findet W. H. King (d. Z. 1892, 145) als Resultate seiner diesbezüglichen Untersuchungen, dass die Alkoholmethode in keiner ihrer Arten zuverlässige Ergebnisse gibt.

Einem solch abfälligen Urtheil, wie King es äussert, kann ich mich nun freilich nicht anschliessen, sondern ich bin vielmehr der Ansicht, dass man mit der Alkoholmethode sehr wohl genaue Resultate erzielen kann, wenn man auf das Peinlichste die vorgeschriebenen Bedingungen einhält, indem man vor allem die Kalkfällung in der conc. Lösung vornimmt, nach Verjagen des Alkohols die organische Substanz durch Oxydation mit Brom zerstört und endlich die Phosphate in genau neutraler Lösung fällt. Hierdurch wird aber die Alkoholmethode zu einer immerhin umständlichen und zeitraubenden Operation, und je umständlicher eine analytische Methode ist, um so leichter gibt sie zu Fehlerquellen Veranlassung.

Thatsächlich hat denn auch die Alkoholmethode nach den hier gemachten Erfahrungen die Hoffnungen, welche man bei ihrem Bekanntwerden auf sie setzte, nicht erfüllt. Zum Beleg hierfür seien die folgenden Zahlen angeführt, welche bei der Untersuchung dreier verschiedener, staubfein gemahlener Proben Florida-Phosphat in den Laboratorien zweier maassgebender, mit der Untersuchung von Mineralphosphaten viel beschäftigter Analytiker gefunden wurden.

Proben	Analytiker	Fe ₂ O ₃ Proc.	Al ₂ O ₃ Proc.	zusammen Proc.
I	1.	0,58	2,27	2,85
-	2.	1,27	1,99	3,26
II	1.	0,64	1,85	2,49
-	2.	0,58	1,96	2,54
III	1.	0,76	1,51	2,27
-	2.	0,70	2,35	3,05

Die vorstehenden, zum Theil recht beträchtlichen Differenzen liessen es mich wünschenswerth erscheinen, die verschiedenen zur Bestimmung von Eisenoxyd und Thonerde in Mineralphosphaten vorgeschlagenen Methoden auf ihre Genauigkeit und Zuverlässigkeit hin zu prüfen, zumal 1892 C. Glaser (Z. anal. Ch. 1892, 383) eine Modification der Acetatmethode beschreibt, welche sich sowohl hinsichtlich der Schnelligkeit, wie auch der Einfachheit des Verfahrens vor der Alkoholmethode auszeichnet.

Hinsichtlich der Stutzer'schen Methode (d. Z. 1890, 43), wie auch der von Mc. Elroy (d. Z. 1892, 145) vorgeschlagenen, welche beide im Wesentlichen darauf beruhen, dass die Phosphorsäure durch Molybdän gefällt und im Filtrat durch Zusatz von Ammoniak, Eisenoxyd und Thonerde gefällt werden, kann

ich nur das von v. Gruber (Z. anal. Ch. 1891, 9) Gesagte bestätigen. Nach Stutzer in warmer Lösung zu arbeiten, dürfte unbedingt falsch sein; aber auch selbst dann, wenn man, wie Mc. Elroy es vorschlägt, in kalter Lösung fällt, bekommt man nur schwer molybdänsäurefreie Niederschläge. Berücksichtigt man weiter, dass bei dem Elroy'schen Verfahren 1 mg des Niederschlages 0,25 Proc. entspricht, so dürfte aus dem Gesagten hervorgehen, dass die Methode auf Genauigkeit kaum Anspruch machen kann. Bei meinen Versuchen ergaben sich folgende Zahlen:

	Alkoholmethode	Stutzer	Mc. Elroy
a)	3,05	3,40	3,60
b)	3,00	4,16	4,00
c)	—	—	2,97

Die Acetatmethode in ihrer ursprünglichen Form wurde in der Weise ausgeführt, dass man die schwach ammoniakalische Phosphatlösung essigsauer machte, den abfiltrirten Niederschlag in Salzsäure löste und nochmals fällte. Das zweimalige Füllen war unbedingt nothwendig, weil der erste Niederschlag stets wechselnde Mengen phosphorsaurer Kalkes enthielt. Wenn man auf diese Weise auch wohl kalkfreie Niederschläge erhalten konnte, so waren doch die mit dieser Methode erhaltenen Resultate nichts weniger wie zufriedenstellend — ich erinnere nur an die von v. Gruber a. a. O. S. 9) und Schucht (Superphosphatfabrikation S. 126) mitgetheilten Zahlen. Eine Erklärung für diese Thatsache fand man sehr bald darin, dass die phosphorsaure Thonerde nicht völlig unlöslich in Essigsäure war, so dass die Verluste um so grösser ausfielen, je mehr freie Essigsäure man zugesetzt hatte.

Aus diesem Grunde ist es sehr erklärlich, wenn sich, wie Smetham (d. Z. 1893, 466) nachwies, bei dem Wyatt'schen Verfahren, bei welchem die Fällung in stark essigsaurer Lösung vorgenommen wird, nicht unerhebliche Verluste an in Lösung gegangener Thonerde ergeben.

Um solche Verluste zu vermeiden, begnügt sich Smetham (s. o.) mit einer einmaligen Fällung in schwach essigsaurer Lösung, bestimmt in dem wieder gelösten Niederschlag nach einander Kalk, Phosphorsäure und Eisen und berechnet aus der Differenz die Thonerde, ein Verfahren, das schon seiner Umständlichkeit wegen kaum mit der Glaser-Jones'schen Methode concurriren kann.

Eine dritte Modification der Acetatmethode beschreibt C. Glaser (Z. anal. 1892, 383). Glaser will gefunden haben, dass phosphorsaure Thonerde bei einer Temperatur

von 70° durch Ammoniumacetat quantitativ von der Formel $Al_2(PO_4)_2$ gefällt wird und dass bei dieser Temperatur ein Mitfallen von phosphorsaurem Kalk ausgeschlossen ist. Er verfährt daher bei der Bestimmung von Eisenoxyd und Thonerde folgendermaassen:

Man versetzt die Phosphatlösung, die kein freies Chlor enthalten darf, mit einigen Tropfen Methylorange und fügt nun so lange Ammon hinzu, bis die Flüssigkeit eben noch sauer reagirt. Einige cc Natrium- oder besser Ammoniumacetatlosung bringen dann die gelbe Färbung der Flüssigkeit und mit dieser beim Erwärmen auf 70° 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 Salzsaure 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 Salzsaure um die Flüssigkeit wieder zu klären. Auf diese Weise wird der Farbstoff nur sehr langsam zersetzt und man kann, ehe dies geschehen, Ammonacetat in ausreichender Menge zufügen. Die Phosphate von Eisenoxyd und Thonerde werden mit Wasser von nicht über 70° gründlich ausgewaschen.

Durch die nachstehend mitgetheilten Versuche sollte festgestellt werden, in wie weit die obigen Angaben Glaser's den Thatfachen entsprechen, und wenn dies nicht oder doch nur theilweise der Fall ist, ob sich nicht doch auf dem von Glaser angedeuteten Wege eine Methode finden lässt, welche eine genaue und verhältnissmässig einfache Bestimmung von Aluminium- und Eisenoxyd in Mineralphosphaten ermöglicht. Zu diesem Zwecke suchte ich über folgende Punkte Aufschluss zu erlangen:

1. Ist es möglich, unter den von Glaser angegebenen Bedingungen einen Niederschlag

Probe	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	mithin
	Proc.	Proc.	Al ₂ (PO ₄) ₂ + Fe ₂ (PO ₄) ₂ Proc.
1	0,75	2,30	6,72
2	0,58	2,27	6,52
3	0,64	1,85	5,64

der Formel $Fe_2(PO_4)_2 + Al_2(PO_4)_2$ zu erhalten und, wenn nicht, entstehen beim Ausfällen von Eisenoxyd und Thonerdephosphat mit Ammoniumacetat bez. Ammoniak überhaupt Verbindungen von constanter Zusammensetzung?

2. Kann die Fällung, ohne Verluste an Thonerde zu erleiden, in der klaren, mithin relativ sauren Phosphatlösung vorgenommen werden, oder darf die Fällung nur in der annähernd neutralisirten, eben noch sauren Flüssigkeit stattfinden?

3. Sind die nach dem Glaser'schen Verfahren erhaltenen Niederschläge thatsächlich kalkfrei, bez. lassen sich durch einmaliges Füllen überhaupt kalkfreie Niederschläge erzielen, ohne Verluste an Thonerde zu erleiden?

4. Soll man mit neutralem oder saurem Ammonacetat fällen und welche Mengen davon müssen angewandt werden, um ein Mitfallen von Kalksalzen möglichst zu vermeiden?

5. Ist es erforderlich, die Fällung in einer überschüssige Phosphorsäure enthaltenden Lösung vorzunehmen?

6. Wie stimmen die nach der Alkoholmethode erhaltenen Zahlen mit denen nach der unter bestimmten Bedingungen ausgeführten Acetatmethode überein?

I. Versuche über die Zusammensetzung des Thonerde- und Eisenoxydphosphatniederschlags. Die Frage nach der Zusammensetzung des Niederschlags ist insofern von besonderem Interesse, als man vielfach einem alten Brauche folgend die Hälfte der gewogenen Phosphate für Phosphorsäure in Abzug bringt, oder indem man nach Bestimmung des Eisenoxydgehaltes den Thonerdegehalt des Niederschlags durch Rechnung zu ermitteln sucht. Berücksichtigt man einerseits die sehr verschiedenen Moleculargewichte des phosphorsauren Eisenoxyds und der phosphorsauren Thonerde und erwägt man andererseits, dass in vielen Mineralphosphaten der Gehalt an Thonerde den an Eisenoxyd ganz bedeutend überwiegt, so erhellt, welch beträchtliche Differenzen entstehen müssten, wenn die Phosphate thatsächlich von der Formel $Fe_2(PO_4)_2 + Al_2(PO_4)_2$ gefällt und die Hälfte ihres Gewichtes für Phosphorsäure in Abrechnung gebracht wird. Die Analyse dreier verschiedener Floridaphosphatproben ergab beispielsweise:

Die Hälfte der Phosphate für P ₂ O ₅ in Abrechnung gebracht, würde ergeben	mithin zuviel
Proc.	Proc.
3,36	0,31
3,26	0,41
2,82	0,33

Es muss nun schon von vornherein auffallen, dass Glaser selbst, trotzdem nach seinem Verfahren wenigstens die phosphorsaure Thonerde die constante Zusammensetzung $Al_2(PO_4)_2$ haben soll, wohl eine Methode zur Trennung von Eisen und Thonerde angibt, dagegen der Nothwendigkeit einer Phosphorsäurebestimmung in dem gewogenen Thonerde- und Eisenoxydphosphat garnicht Erwähnung thut.

Bei meinen Versuchen konnte ich in keinem Fall einen Niederschlag erzielen, der

1. Eisenlösung. 25 cc ergaben mit Ammoniak gefällt = $\left. \begin{array}{l} a \ 0,0420 \text{ g Fe}_2\text{O}_3 \\ b \ 0,0419 \text{ g} \end{array} \right\} = 0,0793 \text{ g Fe}_2(\text{PO}_4)_2$.
Je 25 cc obiger Lösung wurden mit 50 cc einer 1 proc. phosphors. Ammonlösung versetzt und dann bei 70° mit Ammonacetat gefällt.

Es wurde gefunden:

$$a) \text{ Gewicht des Niederschlages} = 0,0760 \text{ g} \\ \text{darin P}_2\text{O}_5 = 0,0339$$

$$\text{mithin Fe}_2\text{O}_3 = 0,0421 \text{ g}$$

$$c) \text{ Gewicht des Niederschlages} = 0,0722 \text{ g} \\ \text{davon P}_2\text{O}_5 = 0,0301$$

$$\text{mithin Fe}_2\text{O}_3 = 0,0421 \text{ g}$$

$$b) \text{ Gewicht des Niederschlages} = 0,0763 \text{ g} \\ \text{darin P}_2\text{O}_5 = 0,0344$$

$$\text{mithin Fe}_2\text{O}_3 = 0,0419 \text{ g}$$

$$d) \text{ Gewicht des Niederschlages} = 0,0729 \text{ g} \\ \text{darin P}_2\text{O}_5 = 0,0309$$

$$\text{mithin Fe}_2\text{O}_3 = 0,0420 \text{ g}$$

$$2. \text{ Alaunlösung. } 25 \text{ cc ergaben } \left. \begin{array}{l} a = 0,0330 \text{ g} \\ b = 0,0330 \\ c = 0,0339 \end{array} \right\} \text{ i. M. } 0,0333 \text{ g Al}_2\text{O}_3 = 0,0797 \text{ g Al}_2(\text{PO}_4)_2$$

Die wie bei 1. ausgeführten Versuche ergaben:

$$a) \text{ Gewicht des Niederschlages} = 0,0749 \text{ g} \\ \text{darin P}_2\text{O}_5 = 0,0409$$

$$\text{mithin Fe}_2\text{O}_3 = 0,0340 \text{ g}$$

$$b) \text{ Gewicht des Niederschlages} = 0,0713 \text{ g} \\ \text{darin P}_2\text{O}_5 = 0,0381$$

$$\text{mithin Al}_2\text{O}_3 = 0,0332 \text{ g}$$

3. Eisen- und Thonerdelösung zusammen.

$$25 \text{ cc ergaben } \left. \begin{array}{l} a = 0,0367 \text{ g Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \\ b = 0,0370 \\ c = 0,0368 \end{array} \right\} \text{ i. M. } 0,0368 \text{ g Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$$

Die wie bei 1. ausgeführten Versuche ergaben:

$$a) \text{ Gewicht des Niederschlages} = 0,0740 \text{ g} \\ \text{darin P}_2\text{O}_5 = 0,0371$$

$$\text{mithin Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,0369 \text{ g}$$

$$c) \text{ Gewicht des Niederschlages} = 0,0763 \text{ g} \\ \text{darin P}_2\text{O}_5 = 0,0403$$

$$\text{mithin Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,0360 \text{ g}$$

$$b) \text{ Gewicht des Niederschlages} = 0,0761 \text{ g} \\ \text{darin P}_2\text{O}_5 = 0,0388$$

$$\text{mithin Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,0373 \text{ g}$$

$$d) \text{ Gewicht des Niederschlages} = 0,0757 \text{ g} \\ \text{darin P}_2\text{O}_5 = 0,0390$$

$$\text{mithin Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,0367 \text{ g}$$

$$e) \text{ Gewicht des Niederschlages} = 0,0772 \text{ g}$$

$$\text{darin P}_2\text{O}_5 = 0,0401$$

$$\text{mithin Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,0371 \text{ g}$$

4. Floridaphosphatlösung. In 50 cc = 1 g Substanz war enthalten:

$$\begin{array}{l} 0,0230 \text{ g Al}_2\text{O}_3 \\ 0,0075 \text{ g Fe}_2\text{O}_3 \end{array} = 0,0672 \text{ g Al}_2(\text{PO}_4)_2 + \text{Fe}_2(\text{PO}_4)_2$$

In 50 cc wurde gefunden:

$$a) \text{ Gewicht des Niederschlages} = 0,0635 \text{ g} \\ \text{darin P}_2\text{O}_5 = 0,0333$$

$$\text{mithin Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,0302 \text{ g}$$

$$b) \text{ Gewicht des Niederschlages} = 0,0634 \text{ g} \\ \text{darin P}_2\text{O}_5 = 0,0326$$

$$\text{mithin Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,0308 \text{ g}$$

$$c) \text{ Gewicht des Niederschlages} = 0,0630 \text{ g}$$

$$\text{darin P}_2\text{O}_5 = 0,0330$$

$$\text{mithin Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,0300 \text{ g}$$

genau der Formel $\text{Al}_2(\text{PO}_4)_2 + \text{Fe}_2(\text{PO}_4)_2$ entsprach. Zum Beleg dafür seien die folgenden Zahlen angeführt, die einmal mit Lösungen von bekanntem Gehalt, das andere Mal mit Mineralphosphatlösungen erhalten wurden. Sowohl das Fälln mit Ammoniumacetat wie auch das Auswaschen geschah bei Temperaturen von nicht über 70°. Die Phosphorsäurebestimmung wurde nach der Citratmethode vorgenommen: (Versuche 1 bis 4).

Vorstehende Zahlen dürften zur Genüge beweisen, dass unter den angegebenen Versuchsbedingungen ein Niederschlag von der Zusammensetzung $\text{Al}_2(\text{PO}_4)_2 + \text{Fe}_2(\text{PO}_4)_2$ nicht zu erzielen war. Andererseits lassen dieselben wiederum erkennen, zu welcher erheblichen Differenzen es führen kann, wenn in dem Phosphatniederschlag die Phosphorsäure nicht direct bestimmt wird. Bei den obigen

Versuchen würden sich dieselben folgendermaassen gestalten:

Versuch	Gefunden wurde	aus dem Phosphatniederschlag würde sich durch Berechnung ergeben	mithin durch Berechnung + —
1. a)	0,0421 g	0,0380 g	— 0,0041 g
b)	0,0419 -	0,0382 -	— 0,0037 -
c)	0,0421 -	0,0361 -	— 0,0060 -
d)	0,0420 -	0,0365 -	— 0,0055 -
2. a)	0,0340 -	0,0375 -	+ 0,0035 -
b)	0,0332 -	0,0357 -	+ 0,0025 -
3. a)	0,0369 -	0,0370 -	—
b)	0,0373 -	0,0381 -	—
c)	0,0360 -	0,0382 -	—
d)	0,0367 -	0,0379 -	—
e)	0,0371 -	0,0376 -	—
4. a)	0,0302 -	0,0316 -	+ 0,0014 -
b)	0,0308 -	0,0317 -	+ 0,0009 -
c)	0,0300 -	0,0315 -	+ 0,0015 -

Ohne Einfluss auf die Zusammensetzung des Niederschlages ist jedoch die Tempe-

ratur, bei welcher die Fällung und das Auswaschen vorgenommen wird, nicht, sondern, wie die folgenden Zahlen erkennen lassen, wurde die Bildung bas. Phosphate durch Erhitzen zum Sieden nicht unwesentlich gefördert.

durch Rechnung stets ein Plus von 0,09 bis 0,15 Proc. gefunden.

Dass das alte Verfahren, die Hälfte des gewogenen Phosphatniederschlags für P_2O_5 in Abrechnung zu bringen, wissenschaftlich als durchaus uncorrect bezeichnet werden

1. Genau bei 70° gefällt und mit Wasser von nicht über 70° ausgewaschen.

	a	b	c	im Mittel
Gewicht des Niederschlages	= 0,0635 g	0,0634 g	0,0630 g	
darin P_2O_5	= 0,0333	0,0326	0,0330	
mithin $Al_2O_3 + Fe_2O_3$	= 0,0302 g	0,0308 g	0,0300 g	0,0303 g

2. Bei 70° gefällt und mit siedendem Wasser ausgewaschen.

	a	b	c	im Mittel
Gewicht des Niederschlages	= 0,0612 g	0,0608 g	0,0620 g	
darin P_2O_5	= 0,0308	0,0308	0,0323	
mithin $Al_2O_3 + Fe_2O_3$	= 0,0304 g	0,0300 g	0,0297 g	0,0301 g

3. Bis auf 90° erhitzt und mit siedendem Wasser ausgewaschen.

	a	b	c	im Mittel
Gewicht des Niederschlages	= 0,0590 g	0,0590 g	0,0593 g	
darin P_2O_5	= 0,0298	0,0299	0,0294	
mithin $Al_2O_3 + Fe_2O_3$	= 0,0292 g	0,0291 g	0,0299 g	0,0294 g

Es ist mithin durch die höhere Temperatur nicht nur die Zusammensetzung des Niederschlages in dem obigen Sinne sichtlich beeinflusst worden, sondern es wurden durch dieselbe auch kleine Verluste hervorgerufen, so dass daher ein Erhitzen über 70° unter allen Umständen besser vermieden wird.

Von weit grösserem Einfluss auf die Zusammensetzung des Niederschlages wie die Temperatur ist jedoch das Fehlen oder Vorhandensein überschüssiger Phosphorsäure. Ich werde hierauf weiter unten ausführlicher zurückkommen.

Nach dem Vorstehenden wird es auch erklärlich, warum das alte Verfahren, die Hälfte des Niederschlages für P_2O_5 in Abzug zu bringen, speciell bei der Analyse von Mineralphosphaten sehr wohl annähernd richtige Werthe ergeben kann. Es wird das eben mehr oder weniger dann der Fall sein, wenn der Gehalt an Thonerde den an Eisenoxyd bedeutend übersteigt. In Folge der annähernden Gleichheit der Moleculargewichte von Fe_2O_3 und P_2O_5 entsteht bei der Halbierung des basischen eisenphosphathaltigen Niederschlages zunächst ein beträchtliches Deficit. Obgleich auch die Thonerde zum Theil als basisches Phosphat ausfällt, so gibt doch hier, in Folge der Verschiedenheit der Moleculargewichte von Al_2O_3 und P_2O_5 , die Halbierung immer noch ein kleines Plus, welches, wenn Thonerde in wesentlich grösserer Menge wie Eisenoxyd vorhanden ist, das durch dieses hervorgerufene Manco ausgleichen oder sogar in ein Plus verwandeln kann. So wurde bei den 3 Floridaprobe-

nuss, ist eine bekannte Thatsache; dass es aber auch in der Praxis sehr leicht nicht unbeträchtliche Differenzen hervorrufen kann, dürfte aus dem oben Gesagten zweifellos hervorgehen. Es sollte daher der gewogene Phosphatniederschlag stets wieder gelöst und darin nach der Molybdän- oder Citratmethode — beide geben, wie ich weiter unten zeigen werde, die gleichen Resultate — die Phosphorsäure quantitativ bestimmt werden.

[Schluss folgt.]

Über eine neue Methode der Milchl fettbestimmung.

Von

Dr. P. Fernandez-Krug und Dr. W. Hampe.

Die nachfolgende Arbeit entsprang dem Bedürfniss, den Fettgehalt von Milch und Molkereierzeugnissen auf möglichst schnelle und einfache Weise zu ermitteln, dabei aber die Genauigkeit des gewichtsanalytischen Verfahrens zu erreichen oder vielleicht noch zu übertreffen. In Bezug auf die erstere Anforderung lässt das in jüngster Zeit zu hoher Vollkommenheit ausgebildete Centrifugirverfahren wohl nichts mehr zu wünschen übrig; die Genauigkeit desselben dürfte indessen nur für die Zwecke des Milchhandels ausreichend sein (für welche diese Methode ja auch bestimmt ist): für die Erörterung verschiedener wissenschaftlicher Fragen, welche die Erzeugung und Veränderung der