

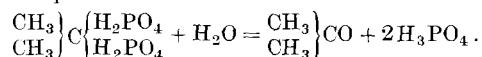
Kongresses für angewandte Chemie zu Berlin;  
Sektion VII, 3, 862.)

Was die elektrische Leitfähigkeit der alkoholischen und ätherischen  $H_3PO_4$ -Lösungen anbetrifft, so nimmt sie mit der Verdünnung stets ab und mit der Temperaturerhöhung zu; eine Bestimmungsmethode ist hierauf nicht zu gründen.

Es mußte also nach einem Extraktionsmittel gesucht werden, das

1. bei gewöhnlicher Temperatur die freie Säure schnell löst,
2.  $H_3PO_4$  aus sauren phosphorsauren Sesquioxiden nicht entstehen läßt und
3. ohne Vertreibung des Lösungsmittels durch Erwärmung die direkte Titration nicht verhindert oder bei seiner Verdampfung einen störenden Einfluß nicht ausübt.

Hierzu eignet sich das Aceton, das mit  $H_3PO_4$  ein durch Wasser zersetzbares Kondensationsprodukt bildet:



Durch eine Verdünnung des Extraktes mit Wasser ist eine direkte Titrierung möglich.

#### Analyse.

Man wasche 5 g Originalsuperphosphat auf dem Büchner'schen Schnellfilter siebe von 9 cm Durchmesser, auf dem die Substanz auf Filterunterlage in dünner Schicht gleichmäßig verteilt ist, mit neutralem, wasserhellem Aceton aus einer Spritzflasche ca. 10 Male aus, so daß jedesmal die Schicht bedeckt ist. Es werden hierzu etwa 75 ccm Aceton verbraucht, das schnell durchs Filter läuft, und worin der Vorteil dieser neuen Methode liegt. Das Filtrat wird trübe von ausgeschiedenem  $FeAl(PO_4)_2$ , aber nach Zusatz von ca. 200 ccm Wasser tritt Klärung ein, indem die abgetrennte  $H_3PO_4$  auf das basische Salz wieder lösend wirkt. Beim Alkohol, der nur langsam durchs Filter tropft, bleibt  $FeAl(PO_4)_2$  zurück. Würde man das Superphosphat mit Aceton ausschütteln oder in hoher Schicht auswaschen, so bleibt auch hier abgeschiedenes  $FeAl(PO_4)_2$  beim Rückstande und wird von  $H_3PO_4$  nicht wieder gelöst, wodurch man zu hohe Resultate erhält.

Nach Hinzufügung von  $Na_2C_2O_4$ - und  $NaCl$ -Lösung wird mit  $\frac{1}{2}$ -n. Lauge und Methylorange titriert. An trüben Tagen empfiehlt es sich, die Flüssigkeit durch gesammeltes Licht (große, volle Spritzflasche) zu beleuchten. Da der Farbenübergang von Rot in Gelb für manche Augen schwer zu erkennen ist, wie man es ähnlich beim Polarisieren von Zuckerlösungen hat, bedient man sich zweckmäßig eines hellblauen Titrierglases auf weißer Unterlage; man kann so den Farbumschlag scharf erkennen, indem die Flüssigkeit plötzlich grün erscheint, hauptsächlich im Winkel von  $45^\circ$ . Direktes durchscheinendes Licht ist zu vermeiden, am besten ist ein Hintergrund von Mattglas.

Sollte durch die hinzugefügten Natriumsalze ein die Titration störender Niederschlag von  $Na_2SiF_6$  entstehen (bei  $K_2C_2O_4$  fällt fast immer aus  $H_2SiF_6$  und  $CaSiF_6$ ,  $K_2SiF_6$  aus), so muß derselbe abfiltriert werden.

Den Filterinhalt prüft man nach beendeter Auslaugung auf freie Säure, indem man denselben mit Wasser behandelt und das Filtrat wie üblich titriert.

Die nach vorstehender Methode erhaltenen Resultate decken sich scharf mit denen der neuen Titrationsmethode und Jeder kann die Methode wählen, die ihm am passendsten erscheint.

W a r e	$\% P_2O_5$ als $H_3PO_4$			
	Alte Titrations-methode	Neue Titrations-methode	Äther-Extraktion	Aceton-Extraktion
Floridasuperphosphat 18 %	9,1	8,0	8,2	8,0
Rhirassuperphosphat 16 %	8,1	6,1	5,9	6,2
" 15 %	5,5	4,7	4,5	4,8
Gafsasuperphosphat 14 %	4,0	3,0	2,9	2,9

Für die übrigen der  $H_3PO_4$  beigesellten freien Säuren genügt für gewöhnlich der qualitative Nachweis, und zwar im Extrakte nach erfolgter starker Verdünnung.  $H_2SiF_6$  wird durch  $KCl$  gefällt, HF durch  $CaCl_2$  und  $H_2SO_4$  aus  $HCl$ -Lösung durch  $BaCl_2$ .

Durch eine Arbeit von Dr. Gerhardt in Nr. 14 der Chem.-Ztg. und die darauf folgenden Auseinandersetzungen mit anderen ist die eingetretene Klärung dieser Frage wieder getrübt, und junge Kollegen werden irregeführt. Wir haben im Superphosphat die Säure im freien Zustande in Gegenwart saurer phosphorsaurer Salze zu bestimmen, aber nicht den Aciditätsgrad, worunter alle Verbindungen sauren Charakters verstanden werden sollen, die sich mit  $CaCO_3$  umsetzen. Diese Zuminutung muß entschieden abgelehnt werden. Daß saure Salze in Lösung hydrolytisch zerfallen können, ist richtig, man denke nur an das Bisulfat, berührt uns jedoch hier nicht, vielmehr wäre die Bestimmung der freien Säure falsch, wenn in der Superphosphatlösung ein solcher Zerfall in  $FeAl(PO_4)_2$  und  $H_3PO_4$  eintreten würde. Man macht dann einen falschen Schluß auf das Superphosphat. Eine solche Spaltung ist nur in starker Verdünnung und bei stark sesquioxydhaltigem Superphosphat, welche Verhältnisse für uns nicht in Betracht kommen, beobachtet.

#### Zur Löslichkeit des Schwefelkupfers in Alkalisulfuren.

Von V. HASSREIDTER, Prayon-Trooz.  
(Eingeg. d. 29./5. 1905.)

Die Erwiderung des Herrn Dr. Rössing (diese Z. 18, 465) auf meine in Nr. 8 (diese Z. 18, 292) erschienene kurze Notiz, ist insofern ganz zutreffend, als in dieser Notiz gesagt sein soll, daß durch Durchleiten von Wasserstoff (also Ausschluß der Luft) durch die Lösung der Schwefelleberschmelze alles (oder fast alles) Kupfer in Lösung gehalten werden

kann. Dieses von Dr. Rössing experimentell nachgewiesene Verhalten des Schwefelkupfers steht demnach in keinem Gegensatze zu dem Inhalt meiner Ausführungen. —

Andererseits aber möchte ich bemerken, daß man die Anwendung der Schwefelleberschmelzung allerdings bei Analyse von Legierungen, aber nicht immer bei Erzanalysen umgehen kann, und daß die hierbei unvermeidliche Bildung von Polysulfuren, welche Kupfer in Lösung halten, nicht zu vermeiden ist. Das gleiche gilt für die bei Trennungen notwendig werdende Digestion mit Einfach- oder Mehrfachschwefelalkalien.

In solchen Fällen wird sich das in Nr. 8, 1905 empfohlene Mittel, Behandlung mit  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , bewähren.

## Neue Apparatiformen für die chemische Laboratoriumspraxis.

Von Prof. Dr. C. KIPPENBERGER.

(Eingeg. d. 26.5. 1905.)

### 1. Apparatzur Bestimmung der Verseifungszahl.

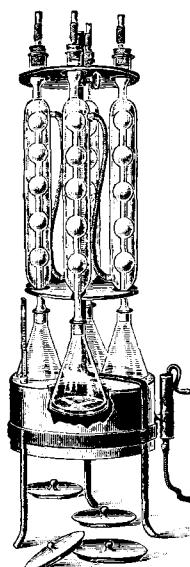
Bekanntlich verlangt die Bestimmung der Verseifungszahl von Fetten (Bestimmung der Kött-

starfschen Zahl) die Innehaltung konstanter Temperaturen, gegeben durch die Wirkung heißer Wasserdämpfe auf das homogene Gemenge von Fett, Alkali, Alkohol und Wasser, wie auch eine bestimmte Zeitdauer der Erhitzung. Dazu habe ich den Verschlußdeckel des Wasserbadkessels mit 4 Ringöffnungen versehen lassen, die 2,5 cm tief in das Innere des Wasserbadkessels ragen. Die Ringeinsätze haben bandförmige Ausschnitte in Form zweier übereinanderliegender Streifen. Das an der Seite angebrachte Thermometer soll die Beobachtung der Kochtemperatur vor und während der Verseifung erleichtern.

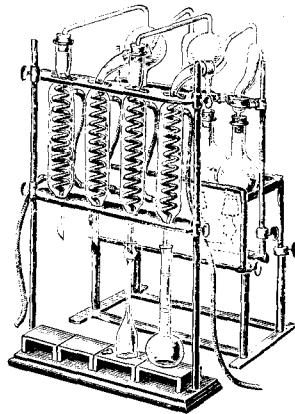
Der oberhalb des Wasserbades, direkt mit diesem verkuppelt, angebrachte Halter ist so gebaut, daß der das Verseifungsgemisch enthaltende Kolben sich bequem und jederzeit mitsamt dem Kühlrohr und dem diesem aufsitzenden Bunzen-schen Ventil zum Bewegen, also Durchschütteln des Inhaltes, in die Hand nehmen läßt. Die Abbildung erhellt alles andere.

### 2. Destillationsapparat zur Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren, des Ammoniaks und des Alkohols.

Der Apparat nebenstehender Abbildung zeichnet sich speziell durch Raumersparnis aus. Die



Kühlvorrichtungen liegen in einem eigens konstruierten Halter, der an dem oberen Bandblech Arretierungen in Form beweglicher Haken besitzt, während das untere Bandblech lediglich Durchbohrungen führt. Das für die Kochkolben bestimmte Stativ ist sowohl in der Höhe, als auch mit Bezug auf die Erhitzungsvorrichtung bequem

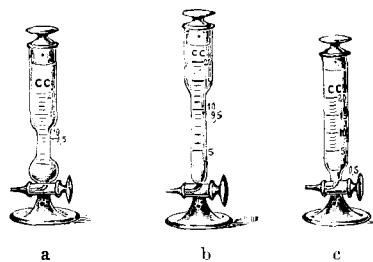


verstellbar. Am Stativ selbst ist eine Asbestdecke angebracht, welche die Wärmestrahlen der Heizvorrichtung zurückschlägt. Als Stütze für Pyknometer, Meßflaschen usw., zur Aufnahme des Destillates, dienen kleine Bänkchen aus Holz, welche Milchglaseinlage führen. Die Handhabung des Apparates ergibt sich von selbst.

Die Halter für die Kühlvorrichtungen werden als solche auch einzeln in den Handel gebracht; sie lassen sich mit jedem Laboratoriumstativ verwenden.

### 3. Fettprüfer, speziell für Margarine und Butter.

Handelt es sich um den Sesamölnachweis in der Margarine, so bietet die Entfernung des in den meisten der Fälle vorhandenen, sich mit Salzsäure rötenden Farbstoffes dadurch besondere Schwierigkeiten, daß die Fettmassen nach dem Schütteln mit der Salzsäure immer wieder erstarren muß, ehe man versuchen kann, die Farbstofflösung quantitativ zu entfernen. Der neue Apparat ver-



folgt daher den Zweck, die Mengen des Untersuchungsmaterials und der zur Untersuchung nötigen Reagenzien bequem abmessen und die eventuell nötige Entfernung der wässrigen Flüssigkeit durch den Hahn bewirken zu lassen. Eine Trennung der wässrigen Flüssigkeit von dem geschmolzenen Fett tritt bei der Temperatur des lauwarmen Wassers sehr schnell ein.