

# Methoden zur Untersuchung der Kunstdüngemittel

Zusammengestellt und herausgegeben vom  
Verein Deutscher Dünger-Fabrikanten



Sechste Auflage  
Mit einer Figur im Text

---

Braunschweig 1925  
Druck und Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn Akt.-Ges.

ISBN 978-3-663-00788-3      ISBN 978-3-663-02701-0 (eBook)  
DOI 10.1007/978-3-663-02701-0

**Alle Rechte vorbehalten**

## Vorwort.

Das vorliegende Buch soll ein Laboratoriumsbuch für den mit der Untersuchung von Düngemitteln beschäftigten Chemiker sein. Es beschränkt sich deshalb auf die Beschreibung solcher Methoden, die für die handelsübliche Bewertung der Düngemittel zurzeit als maßgebend anerkannt sind. Wer ausführlichere Anweisung wünscht, sei auf das Kapitel „Die Untersuchung der Düngemittel“ in dem Handbuch von Ludwig Schucht, „Die Fabrikation des Superphosphats“, 4. Auflage, Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn Akt.-Ges., verwiesen.

Hamburg, im November 1924.

**Analytisch-technische Kommission des  
Vereins Deutscher Düngemittelhersteller.**

# Inhaltsverzeichnis.

	Seite
I. Vorbereitung der Proben . . . . .	1
II. Wasserbestimmung . . . . .	1
Konventionelle Methode. . . . .	1
III. Bestimmung der organischen Substanz . . . . .	2
IV. Bestimmung des Unlöslichen . . . . .	2
V. Bestimmung des Stickstoffs. . . . .	2
Titerstellung der Säure und Lauge. . . . .	2
A. Nitratstickstoff . . . . .	4
a) Methode Ulsch. . . . .	4
b) Methode Arnd . . . . .	4
Bestimmung des Nitrits . . . . .	6
c) Indirekte Salpeterbestimmung im Chilesalpeter . . . . .	6
Bestimmung des Perchlorats im Chilesalpeter . . . . .	7
a) Methode der Hamburger Handelslaboratorien. . . . .	7
b) Hallesche Methode . . . . .	7
B. Ammoniakstickstoff . . . . .	8
1. In Ammoniaksalzen . . . . .	8
2. In Ammoniaksuperphosphaten . . . . .	8
a) Ältere konventionelle Methode . . . . .	8
b) Direkte Methode . . . . .	8
c) Salzsäure-Methode . . . . .	9
C. Stickstoff in organischen Substanzen . . . . .	9
Kjeldahlsche Methode . . . . .	9
Gunning-Atterbergsche Modifikation. . . . .	9
D. Kalkstickstoff . . . . .	10
E. Gesamtstickstoff. . . . .	10
a) Methode Jodlbauer . . . . .	10
b) Methode Förster . . . . .	11
VI. Bestimmung der Phosphorsäure. . . . .	11
A. In Rohphosphaten. . . . .	11
Molybdänmethode . . . . .	11

## VI

	Seite
B. In Superphosphaten . . . . .	13
1. Gesamtphosphorsäure . . . . .	13
2. Wasserlösliche Phosphorsäure. . . . .	13
Citratmethode . . . . .	13
3. Freie Phosphorsäure . . . . .	14
a) Titrimethode . . . . .	14
b) Alkoholmethode . . . . .	14
4. Citratlösliche Phosphorsäure nach Petermann . . . . .	14
C. In Guanos, Knochenmehlen und Fischmehlen . . . . .	16
1. Gesamtphosphorsäure . . . . .	16
2. Wasserlösliche Phosphorsäure . . . . .	16
D. In Präzipitaten . . . . .	16
1. Gesamtphosphorsäure . . . . .	16
2. Citratlösliche Phosphorsäure nach Petermann . . . . .	16
E. In Thomasphosphatmehlen . . . . .	17
1. Gesamtphosphorsäure . . . . .	17
2. Citronensäurelösliche Phosphorsäure. . . . .	17
a) Eisencitratmethode . . . . .	17
b) Salzsäuremethode mit Abscheidung der Kieselsäure . . . . .	18
3. Bestimmung des Feinmehlgehalts . . . . .	18
F. In Glühphosphaten . . . . .	18
v. Lorenzsche Molybdänmethode . . . . .	19
VII. Bestimmung des Kalis. . . . .	27
Allgemeines . . . . .	27
Platinmethode . . . . .	28
Perchloratmethode . . . . .	29
Herstellung der Kalisalzlösungen. . . . .	29
A. Die Kalirohsalze . . . . .	30
B. Die konzentrierten Kalisalze . . . . .	30
C. Die Kalidüngesalze . . . . .	31
Analyse der Nebenbestandteile . . . . .	31
Vollständige Analyse der Rohsalze . . . . .	31
D. Die Kalimischdünger . . . . .	33
Kalisuperphosphate und Kaliammoniaksuperphosphate . . . . .	33
Organische Kalidünger . . . . .	33
VIII. Kalkdüngemittel . . . . .	34
Probenahme . . . . .	34
Vorbereitung der Proben im Laboratorium . . . . .	35
Bestimmung von Kalk und Magnesia in basisch wirkender Form . . . . .	35
a) Durch Titrieren . . . . .	35
b) Bestimmung des Calciumoxyds in gebranntem Kalk . . . . .	36
Gesamtanalyse . . . . .	36
IX. Sonstige bei der Düngerfabrikation in Betracht kommende Bestimmungen . . . . .	37
1. Kalk und Magnesia . . . . .	37
2. Kohlensäure . . . . .	38

## VII

---

	Seite
3. Schwefelsäure . . . . .	38
4. Kieselsäure bzw. Silikate . . . . .	38
5. Eisenoxyd und Tonerde . . . . .	39
Methode Glaser-Jones . . . . .	39
6. Mangan . . . . .	40
7. Chlor . . . . .	41
8. Jod . . . . .	42
9. Fluor und Kieselfluorverbindungen . . . . .	42
a) Bestimmung des Fluors in Rohphosphaten . . . . .	42
b) Kieselflußsäure . . . . .	44
c) Kieselfluornatrium. . . . .	45
10. Schwefel . . . . .	45
a) Bestimmung des Schwefels in Pyriten. . . . .	45
b) Bestimmung des Schwefels in Abbränden . . . . .	47
c) Bestimmung der Metalle im Schwefelkies . . . . .	48
1. Blei . . . . .	48
2. Kupfer . . . . .	49
3. Zink . . . . .	49
4. Arsen . . . . .	49
X. Tabellen . . . . .	51
1. Spezifische Gewichte . . . . .	51
2. Atomgewichte . . . . .	51
3. Faktoren zur Berechnung der gesuchten Substanz aus der gegebenen . . . . .	52
4. Prozentgehalte an $P_2O_5$ berechnet aus $Mg_2P_2O_7$ . . . . .	53
5. Prozentgehalte an $P_2O_5$ und $Ca_3(PO_4)_2$ aus $Mg_2P_2O_7$ . . . . .	56

---

## I. Vorbereitung der Proben.

a) Trockene Proben von Phosphaten oder künstlichen Düngemitteln von mindestens 250 g Gewicht müssen gemischt und können vorher gesiebt werden.

b) Bei feuchten Düngemitteln, bei welchen ein Sieben nicht möglich ist, hat sich die Vorbereitung auf eine sorgfältige Durchmischung mit der Hand zu beschränken.

c) Zum Nachweis der Identität ist der Wassergehalt zu bestimmen.

d) Bei Stoffen, welche beim Pulvern ihren Wassergehalt ändern, muß dieser sowohl vor wie nach dem Zerkleinern bestimmt und das Ergebnis der Analyse auf den Wassergehalt des Stoffes im ursprünglichen Zustand umgerechnet werden.

e) Herstellung der Restmuster. Die Probe von 250 g wird auf ein reines, glattes Papier geschüttet und sorgfältig mit der Hand durchgemischt. Etwa 100 g davon werden zur Untersuchung verwendet. Der Rest von etwa 150 g wird in das Glas zurückgebracht, das Glas luftdicht verschlossen und versiegelt.

## II. Wasserbestimmung.

### Konventionelle Methode.

Zur Bestimmung der Feuchtigkeit werden etwa 10 g abgewogen und im Wägegläschen bis zum konstanten Gewicht, bei gipshaltigen Stoffen drei Stunden, bei 100° getrocknet; die Temperatur muß genau innegehalten werden. In Materialien, die auch andere flüchtige Stoffe enthalten, werden diese für sich bestimmt und ihre Gewichte von dem gesamten Gewichtsverlust abgezogen. Bei diesem Verfahren wird das chemisch gebundene Wasser des Gipses und der Monophosphate stets teilweise mitgefunden.

Die Feuchtigkeitsbestimmung in den Superphosphaten soll in flacher Schicht in weiten Wägegläschen geschehen.

### III. Bestimmung der organischen Substanz.

Die organische Substanz findet man annähernd durch anhaltendes Glühen, indem man von dem gesamten Glühverlust die Menge der anderen flüchtigen Stoffe (Wasser, Kohlendioxyd) abzieht. Es ist weiter zu berücksichtigen, daß Oxydulverbindungen während des Glühens Sauerstoff aufnehmen können. Gewöhnlich ist aber deren Menge unbedeutend, so daß die Sauerstoffaufnahme meist vernachlässigt werden darf.

### IV. Bestimmung des Unlöslichen.

Als Unlösliches gilt der Anteil der Probe, der sich in dem vor-schriftsmäßigen Lösungsmittel nicht löst. Bei Wasser als Lösungsmittel gilt der abfiltrierte und ausgewaschene Rückstand, bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrocknet, als Unlösliches.

Bei Mineralsäuren als Lösungsmittel ist vor dem Abfiltrieren des Ungelöst-gebliebenen aus der Lösung die Kieselsäure abzuscheiden. Der dann abfiltrierte, ausgewaschene und bis zum konstanten Gewicht geglähte Rückstand gilt als Unlösliches.

### V. Bestimmung des Stickstoffs.

#### Titerstellung der Säure und Lauge.

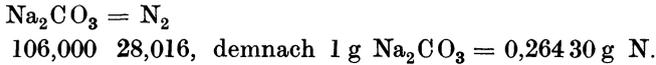
Die Konzentration der Titrierschwefelsäure wählt man zweckmäßig halbnormal mit 24,52 g  $H_2SO_4$  im Liter, die der Natronlauge n/4 mit 10,00 g NaOH im Liter. Von den zahlreichen zur Titerstellung vorgeschlagenen Urstoffen gelten heute als die zuverlässigsten: Natriumcarbonat, Natriumoxalat Sörensen und Ammoniumchlorid. Außer den älteren Indikatoren Cochenilletinktur und Methylorange sind zurzeit am meisten in Gebrauch Kongorot, Methylrot, p-Nitrophenol. Indikatorlösungen: 0,2 g Kongorot in 100 ccm heißem Wasser gelöst, dann filtriert. Für je 100 ccm Titrierflüssigkeit ½ ccm Farbstofflösung. 0,2 g Methylrot in 100 ccm Alkohol gelöst. Für 100 ccm zwei Tropfen Farbstofflösung. 0,1 g p-Nitrophenol in 100 ccm Wasser gelöst. Für 100 ccm zwei Tropfen Farbstofflösung.

#### Titerstellung mit Natriumcarbonat.

Chemisch reines Natriumdicarbonat wird nach Lunge<sup>1)</sup> Vorschrift in einem Platintiegel schwach gegläht. Durch Einsetzen des

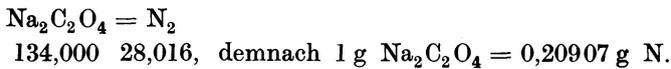
<sup>1)</sup> Lunge, Taschenbuch für die Sodaindustrie. Technisch-chem. Untersuchungsmethoden.

Tiegels in die kreisrunde Öffnung einer Asbestplatte werden die Flammengase seitlich abgeleitet und dadurch Verunreinigungen des Salzes durch die Schwefelverbindungen des Leuchtgases vermieden. Der Tiegel kann auch im Sandbad bei 300° erhitzt werden. Man bringt etwa 0,5 g des geglühten Salzes genau gewogen mit 200 ccm Wasser in einen Erlenmeyerkolben, setzt einen kleinen Trichter auf, läßt 25 ccm Titriersäure zufließen und erhitzt zum Sieden. Nach dem Erkalten titriert man mit der Lauge zurück. Daneben stellt man durch Titrieren fest, wieviel Lauge durch 25 ccm Säure verbraucht wird.



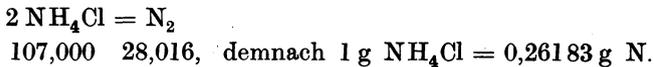
#### Titerstellung mit Natriumoxalat Sörensen.

Das wasserfreie, nicht hygroskopische Salz  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  kann von C. A. F. Kahlbaum in Adlershof bei Berlin in vorzüglicher Reinheit bezogen werden. Etwa 0,5 g werden in einem Platintiegel genau abgewogen. Man setzt den Tiegel in die durchlochte Asbestplatte und erhitzt zunächst vorsichtig im bedeckten Tiegel, um Verspritzen zu verhüten, dann glüht man etwa 20 Minuten lang. Um ausgeschiedene Kohle zu verbrennen, glüht man noch weiter einige Minuten bei halb aufgelegtem Deckel stärker. Den erkalteten Tiegel mit Inhalt nebst Deckel stellt man in ein hohes Becherglas, das vorher mit 25 ccm Titriersäure beschickt war. Der Tiegelinhalt wird mit etwas Wasser angefeuchtet, ein Uhrglas auf das Becherglas gelegt und durch Umschwenken die Säure mit dem Salz in Berührung gebracht. Man vollendet die Zersetzung durch Aufstellen auf ein heißes Wasserbad und spült die Flüssigkeit in einen Erlenmeyerkolben über unter sorgfältigem Nachspülen des Glases und des Tiegels. Man entfernt die Kohlensäure durch Kochen vollständig, läßt erkalten und titriert zurück.



#### Titerstellung mit Ammoniumchlorid.

Etwa 1 g des chemisch reinen und getrockneten Salzes wird genau gewogen und mit einem kleinen Überschuß reiner Natronlauge unter Vorlage von 40 ccm Säure destilliert. Das von der Badischen Anilin- und Sodafabrik aus synthetisch gewonnenem Ammoniak hergestellte Salz eignet sich besonders zur Titerstellung. Jede Art der Titerstellung sollte wenigstens dreimal ausgeführt und bei genügender Übereinstimmung das Mittel genommen werden.



## A. Nitratstickstoff.

### a) Methode Ulsch<sup>1)</sup>.

20 g Salpeter oder eine etwa 20 g Salpeter enthaltende Menge Mischdünger werden in 1 Liter Wasser gelöst, davon 20 ccm entsprechend 0,4 g der Probe in einen Destillierkolben gebracht, 5 g Ferrum hydrogenio reductum und 10 ccm verdünnte Schwefelsäure von 1,35 spezifischem Gewicht (erhalten durch Mischen von zwei Raumteilen Wasser mit einem Raumteil konzentrierter Schwefelsäure) hinzugefügt. Die Reaktion tritt sofort ein, später wird vorsichtig erwärmt, endlich stärker bis zum Sieden. Die Reduktion dauert ungefähr 30 Minuten. Verluste durch aufspritzende Flüssigkeit sind durch Aufsetzen einer Kugelspitze zu vermeiden. Man spült nun die Wandung des Glasgefäßes ab, setzt etwa 150 ccm Wasser, sowie 25 ccm Natronlauge von 1,30 spezifischem Gewicht hinzu und destilliert das Ammoniak in die vorgelegte Säure. Durch blinde Bestimmungen sind etwa in den Reagenzien enthaltene Stickstoffmengen zu ermitteln und zu berücksichtigen. Ferrum reductum enthält zuweilen bis 0,3 Proz. Stickstoff. Es muß ferner frei von Schwefeleisen sein, da sonst eine zu stürmische Wasserstoffentwicklung stattfindet, die Stickstoffverluste mit sich bringt.

Kleine Mengen von Nitritstickstoff werden mitgefunden, bei größeren Mengen finden Stickstoffverluste statt, die aber mit der von Mach<sup>2)</sup> angegebenen Abänderung vermieden werden können. Danach wird das Nitrit durch Eintröpfeln der Untersuchungslösung in eine siedende angesäuerte Permanganatlösung zuvor oxydiert, ehe man mit der Reduktion nach Ulsch beginnt.

### b) Methode Arnd<sup>3)</sup>.

Reagenzien. Die Kupfer-Magnesiumlegierung soll etwa 60 Proz. Kupfer und 40 Proz. Magnesium enthalten. Kleine Abweichungen im Mischungsverhältnis der beiden Metalle schaden nichts. Die Legierung wird von der Aluminium- und Magnesiumfabrik A.-G. in Hemelingen bei Bremen geliefert. Sie wird am besten im kompakten Zustande bezogen und bis zum Durchgang durch ein 1-mm-Sieb zerkleinert. Wegen seiner (wenn auch schwachen) Neigung zur Oxydation ist das Pulver in dicht verschlossenen Gefäßen aufzubewahren und öfters aus den auch verschlossen und trocken aufbewahrten Stücken frisch herzustellen. Die Legierung ist durch blinde Bestimmungen auf Stickstofffreiheit zu prüfen.

Magnesiumchloridlösung. 200 g kristallisiertes Magnesiumchlorid werden mit Wasser zu 1 Liter gelöst. Zur Beseitigung der

<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. 1890, S. 1410.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. 1922, S. 473.

<sup>3)</sup> Ebendasselbst 1, 169 (1917); 1, 296 (1920).

fast stets vorhandenen geringen Mengen von Ammoniak wird die Lösung nach Zusatz von etwa 3 g gebrannter Magnesia und einiger Körnchen Bimsstein auf etwa ein Drittel eingedampft, mit Wasser stark verdünnt und nochmals eingedampft. Dann wird wieder auf den ursprünglichen Rauminhalt aufgefüllt und filtriert.

Ausführung der Bestimmung. Man verdünnt die neutrale oder höchstens ganz schwach saure Lösung des Nitrats oder Nitrits im Destillationskolben auf etwa 300 ccm und fügt 5 g gepulverte Legierung und 10 ccm Magnesiumchloridlösung zu. Man verbindet sofort mit dem bereits mit titrierter Säure beschickten Destillationsapparat und erhitzt sogleich mit voller Flamme. Die Destillation muß so lange fortgesetzt werden, bis das Ammoniak mit Sicherheit übergetrieben ist; eine Kochdauer von einer Stunde genügt in den meisten Fällen.

Der Destillationsapparat muß vor dem Übersteigen von Flüssigkeitströpfchen in die Vorlage auch bei heftiger Wasserstoffentwicklung sicheren Schutz bieten. Die aus den Reagenzien stammenden kleinen Stickstoffmengen sind durch blinde Bestimmungen zu ermitteln und abzuziehen. Außerdem ist es ratsam, noch einen weiteren Vollkontrollversuch mit chemisch reinem salzsauren Ammoniak anzustellen.

Grenzen der Anwendbarkeit. Die Summe von Nitrat- und Nitritstickstoff darf 100 mg nicht übersteigen. Schon als Ammonsalz vorhandener Stickstoff wird dabei ohne Verlust mitbestimmt, auch wenn seine Menge etwas größer als 100 mg ist. Zugaben von KCl, NaCl, CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub> und CaSO<sub>4</sub> bis zu je 3 g erwiesen sich nicht als schädlich, wohl aber größere Mengen leichtlöslicher Sulfate. Es dürfen höchstens 300 mg SO<sub>4</sub> in Lösung sein. Größere Mengen bis zu 1,3 g erwiesen sich aber als unschädlich, wenn man die Menge der Magnesiumchloridlösung auf 50 ccm vermehrt. Kleine Mengen freier Säure stören das Verfahren nicht, etwas größere Mengen können durch Zugabe von gebrannter Magnesia abgestumpft werden, von der auch ein Überschuß nichts schadet. Natron- oder Kalilauge lähmen schon in geringer Menge die Reduktionskraft der Legierung.

Also ist zur Stickstoffbestimmung in allen bekannten Salpeter- und Ammonsalpetersalzen bei Anwendung einer 0,5 g Substanz entsprechenden Menge Lösung die obenstehende Vorschrift mit 10 ccm Magnesiumchloridlösung anzuwenden. Bei salpeterhaltigem Mischdünger ist es zweckmäßig, eine 1 g Substanz entsprechende Menge Lösung zu benutzen. Hier kann auch in Ausnahmefällen (Anwesenheit von viel Sulfat und viel freier Säure) die Zugabe der größeren Menge von 50 ccm Magnesiumchloridlösung und von gebrannter Magnesia nötig werden.

Bei beiden Methoden ist besondere Sorgfalt auf den Destillationsaufsatz zu legen; es muß unbedingt ein Überreißen von Flüssigkeit und die Entstehung eines toten Raumes im Kolbenhals vermieden werden.

Zur Bestimmung des Nitrits für sich läßt man die wässrige Lösung der Substanz nach Lunge aus einer Bürette zu einer abgemessenen, mit Schwefelsäure angesäuerten, mit Wasser auf 400 ccm verdünnten und auf 40° erwärmten Permanganatlösung von bekanntem Titer fließen.

$2 \text{KMnO}_4 = 5$  Nitritstickstoff. In Salzen mit größerem Nitritgehalt bestimmt man den Nitritstickstoff auch nach der Methylalkoholmethode von Fischer und Steinbach<sup>1)</sup> oder der von Mach und Sindlinger bekanntgegebenen Abänderung<sup>2)</sup>.

### c) Indirekte Salpeterbestimmung im Chilesalpeter.

Da die indirekte oder Differenzmethode immer noch maßgebend für den Import ist, wird sie hier aufgeführt. Die Importeure lassen Unlösliches, Wasser, Kochsalz und Natronsulfat bestimmen und rechnen das übrige als Salpeter; eine Ausnahme machen die Hamburger Importeure, welche auch das Perchlorat berücksichtigen, es als Kaliumperchlorat anführen und bis zu  $\frac{3}{4}$  Proz. berechnen. Was darüber ist, wird abgezogen. Der Gang der Analyse ist folgender:

1. Unlösliches: 10 g der möglichst schnell gesiebten und zerriebenen Probe werden in etwa 100 ccm Wasser gelöst, nach dem Absetzenlassen durch ein gewogenes Filter filtriert, mit warmem Wasser ausgewaschen, das Filter getrocknet und zurückgewogen.

2. Wasser: 10 g der wie angegeben vorbereiteten Probe werden im Porzellantiegel zwei Stunden bei 130 bis 140° getrocknet.

3. Chlornatrium: 20 g der Probe werden im 250-ccm-Kolben gelöst, zur Marke aufgefüllt und filtriert; 50 ccm des Filtrats = 4 g Salpeter nach Volhard oder nach Mohr wie üblich titriert.

4. Sulfate: 50 ccm des Filtrats der Lösung 3 (= 4 g Salpeter) werden mit Salzsäure schwach angesäuert und heiß mit heißer Chlorbariumlösung gefällt. Das erhaltene  $\text{BaSO}_4$  wie üblich weiter behandelt und auf  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  berechnet.

5. Kaliumperchlorat: 20 g der Probe werden in einer Schale aus Eisen oder Reinnickel von etwa 200 ccm Inhalt mit etwa 6 ccm kalt gesättigter Sodalösung durchtränkt, etwa 1 g chlorfreies Mangansuperoxyd zugegeben und der Inhalt der Schale bei gelinder Wärme eingetrocknet; dann wird über einem kräftigen Bunsenbrenner zum Schmelzen gebracht und die Schale 15 Minuten lang so stark erhitzt, daß sie dunkle, aber doch deutlich sichtbare Rotglut zeigt; die Schale wird dabei bedeckt gehalten. Nach beendeter Schmelzung wird erkalten gelassen, mit heißem Wasser aufgenommen, die Lösung in einen 250-ccm-Kolben gebracht, nach dem Erkalten zur Marke aufgefüllt, filtriert und 50 ccm des Filtrats (= 4 g Salpeter) in ein Becherglas abpipettiert. Diese werden mit 10 ccm

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. analyt. Chem. 52, 393 (1913).

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. 1922, S. 473.

Salpetersäure (1,2 spez. Gew.) versetzt, und Permanganat (40 g im Liter) zur Oxydation des gebildeten Nitrits unter Umschwenken zugetropft, bis die rote Farbe eine Minute bestehen bleibt. Nach beendeter Oxydation werden 5 ccm einer kalt gesättigten Eisenammoniumalaunlösung zugesetzt und nach Volhard titriert. Die Differenz der verbrauchten Kubikzentimeter  $n/10$  Silberlösung zwischen hier und Bestimmung 3 multipliziert mit  $0,01386 \times 25$  gibt die Procente  $\text{KClO}_4$ <sup>1)</sup>.

Für Salpeterverkäufe an der Westküste ist die Valparaiso-Analyse maßgebend. Sie bestimmt:

- Kochsalz (Chloruro de Sodio),
- Sulfate (Sulfatos),
- Unlösliches (Materia insoluble),
- Feuchtigkeit (Humedad).

Die Differenz zu Hundert wird als Salpeter (Salitre) angenommen. Perchlorat wird nicht bestimmt.

#### Bestimmung des Perchlorats im Chilesalpeter.

Die quantitative Bestimmung des Kaliumperchlorats im Chilesalpeter geschieht durch Ermittlung des Chlorgehalts in der zu untersuchenden Substanz vor und nach der Überführung des Perchlorats in Kaliumchlorid. Diese bewirkt man entweder durch einfaches Glühen oder durch Glühen unter Zusatz verschiedener Reagenzien, wie metallisches Blei, Ätzkalk, Natriumcarbonat, Mangansuperoxyd usf. Die beiden folgenden Methoden sind als gut und leicht ausführbar zu empfehlen.

$\alpha$ ) Methode der Hamburger Handelslaboratorien vgl. S. 6, Nr. 5.

$\beta$ ) Hallesche Methode. 5 g Salpeter werden im Nickeltiegel mit Deckel nach Vermischen mit ungefähr 3 g Soda erst einige Minuten auf einer Asbestplatte getrocknet, dann auf ein Tondreieck gesetzt und zuerst mit kleiner, dann allmählich größerer Flamme erhitzt und  $1\frac{1}{2}$  Stunden im Schmelzfluß erhalten. Die erkaltete Masse wird samt Tiegel und Deckel in ein Becherglas gegeben, in heißem Wasser möglichst gelöst und nach dem Erkalten mit chlorfreier Salpetersäure ganz schwach angesäuert (Lackmuspapier), wodurch alles gelöst und durch kräftiges Schütteln die Kohlensäure völlig ausgetrieben wird. Dann spült man in einen 250-ccm-Kolben über, versetzt mit so viel chlorfreiem kohlen-sauren Kalk, daß etwas kohlen-saurer Kalk ungelöst bleibt, kocht 20 Minuten, kühlt ab, füllt zur Marke auf, filtriert und titriert vom Filtrat 200 ccm = 4 g Substanz mit  $n/10$  Silbernitratlösung. Ferner titriert man eine Lösung von 4 g Salpeter in 200 ccm Wasser mit  $n/10$  Silbernitratlösung.

<sup>1)</sup> In Rotterdam wird der Salpeter auch nach der in Hamburg üblichen Differenzmethode gehandelt, in Antwerpen und Dünkirchen dagegen auf der Grundlage von 15,5 Proz. Stickstoffgehalt.

Die jetzt titrierten Kubikzentimeter, bezogen auf 100 g (Kubikzentimeter  $\times$  25), werden von den bei der Schmelze titrierten Kubikzentimetern, bezogen auf 100 g (Kubikzentimeter  $\times$  25), abgezogen; die Differenz gibt, multipliziert mit 0,01386, die vorhandene Menge Kaliumperchlorat ( $\text{KClO}_4$ ).

## B. Ammoniakstickstoff.

### 1. In Ammoniaksalzen.

Zur Bestimmung des Ammoniaks in Ammoniaksalzen löst man 20 g der gut durchgemischten Probe im Literkolben, schüttelt öfters um und pipettiert von der Lösung, welche nicht filtriert zu werden braucht, 50 ccm = 1 g Substanz, in einen etwa 700 ccm fassenden Stickstoffkolben, fügt noch 250 ccm Wasser hinzu und destilliert mit einem kleinen Überschuß von Natronlauge (etwa 5 ccm 30proz.). Als Vorlage, welche eine hinreichende Menge Titrierschwefelsäure (40 ccm halbnormal) enthält, benutzt man am besten einen etwa 500 ccm fassenden Erlenmeyerkolben. Die Flamme wird so reguliert, daß die Destillation in etwa  $\frac{3}{4}$  Stunden beendet ist. Das Stoßen kann man durch Zusatz einer kleinen Messerspitze voll geraspelten Zinks verhindern. Bei Gegenwart von Stickstoffverbindungen, die durch Reduktion Ammoniak geben, ist dieses Mittel nicht zu brauchen. Einen geeigneten Ersatz bilden dann kleine Stückchen von Bimsstein, Anthrazit oder anderen porösen Stoffen.

### 2. In Ammoniaksuperphosphaten.

#### a) Ältere konventionelle Methode.

Man verwendet die 20 g im Liter enthaltende wässrige Lösung, die auch für die Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure benutzt wird (siehe S. 13), und verfährt im übrigen, wie unter 1. beschrieben. Als Indikator für die Titration der vorgelegten Säure ist derselbe Farbstoff zu nehmen, wie bei der Titerstellung der Säure und der Lauge.

Da in einzelnen Ammoniaksuperphosphaten die Ausschüttlung mit Wasser nicht allen Ammoniakstickstoff finden läßt, wird eine der beiden folgenden Methoden als maßgebend bestimmt<sup>1)</sup>.

#### b) Direkte Methode.

5 g Ammoniaksuperphosphat werden im Destillationskolben mit Wasser übergossen und mit einem kleinen Überschuß von Natronlauge destilliert. Vorgelegt wird titrierte Schwefelsäure in einem 500-ccm-Meßkolben. Nach Beendigung der Destillation stellt man auf Normaltemperatur ein, füllt zur Marke auf, mischt und titriert 100 ccm = 1 g Substanz.

<sup>1)</sup> Laut Beschluß der 45. Hauptversammlung des Verbandes landwirtschaftlicher Versuchsstationen im Deutschen Reiche.

## c) Salzsäure-Methode.

10 g Ammoniaksuperphosphat werden in einem Stohmannschen 500-ccm-Meßkolben mit 25 ccm stickstofffreier 5proz. Salzsäure mindestens drei Stunden lang unter zeitweiligem Umschwenken stehengelassen. Darauf wird mit Wasser zur Marke aufgefüllt und zur vollständig gleichmäßigen Mischung kurze Zeit im Rotierapparat geschüttelt. Man benutzt 50 ccm, entsprechend 1 g Substanz, zur Ammoniakdestillation. Filtration ist nicht nötig. Die Salzsäure verursacht nur einen Mehrverbrauch von etwa  $\frac{1}{2}$  ccm 30proz. Natronlauge.

### C. Stickstoff in organischen Substanzen.

Zur Bestimmung des Stickstoffs in Form von organischen Verbindungen diente früher die Verbrennung mit Natronkalk. Statt dieser Methode ist jetzt allgemein die von Kjeldahl eingeführt. Sie hat im Laufe der Jahre viele Veränderungen und Verbesserungen erfahren, so daß fast in jedem Laboratorium nach eigener Modifikation gearbeitet wird. Die

#### Kjeldahlsche Methode

beruht darauf, Stickstoffverbindungen durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure in Gegenwart von Sauerstoff übertragenden Stoffen in Ammoniak überzuführen. Man bringt in einen 600 ccm fassenden Jenaer Stickstoffkolben 1 g Substanz, fügt einen Tropfen Quecksilber (1 g) hinzu und übergießt mit 15 ccm konzentrierter Schwefelsäure (1,84 spez. Gew.). Durch Zusatz von Phosphorsäureanhydrid (bis zu 200 g auf einen Liter Schwefelsäure) wird die Aufschlußdauer stark verkürzt. Man erhitzt anfangs mit kleiner, später mit größerer Flamme, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist.

Nach dem Erkalten werden der Flüssigkeit 250 ccm Wasser zugesetzt, die sich hierbei erwärmende Flüssigkeit wird abgekühlt, alsdann werden rasch 80 ccm Natronlauge (1,30 spez. Gew.) und zur Ausfällung des Quecksilbers 25 ccm einer wässrigen Lösung von Kaliumsulfid (40 g Kalium sulfuratum im Liter), ferner zur Verhütung des Stoßens etwas geraspeltes Zink zugesetzt. Der Kolben mit Inhalt wird nun möglichst schnell mit dem Destillierapparat verbunden und das Ammoniak vollständig abdestilliert. Man hat in der Regel etwa eine halbe Stunde lang zu kochen.

Empfehlenswert ist die

#### Gunning-Atterbergsche Modifikation

des Kjeldahlschen Verfahrens: 1 bis 2 g Substanz werden mit 20 ccm stickstofffreier, konzentrierter Schwefelsäure unter Zusatz von etwa 1 g Quecksilber bis zur Auflösung erhitzt, was in ungefähr 15 Minuten erreicht ist. Darauf werden etwa 20 g stickstofffreies

Kaliumsulfat zugegeben und die Mischung wird weitergekocht. Nach eingetretener Entfärbung wird das Erhitzen noch 15 Minuten fortgesetzt. Bei Substanzen, welche beim Aufschließen nicht schäumen, kann man das Kaliumsulfat gleich zu Anfang zusetzen. Die aufgeschlossene Masse wird wie oben mit Natronlauge destilliert.

In einigen Laboratorien verwendet man größere Mengen Substanz und entsprechend größere Mengen der Reagenzien.

In vielen Fällen gelingt es, durch einen Zusatz von Wasserstoff-superoxyd die Kjeldahl-Auflösungen zu beschleunigen<sup>1)</sup>.

#### D. Kalkstickstoff.

Bei der Analyse des Kalkstickstoffs kommt es vor allem auf die Bereitung eines wirklichen Durchschnittes für die Einwage an. Jede Probe sollte rasch zerrieben, dann flach ausgebreitet werden. Zur Einwage entnimmt man nun Teile von möglichst vielen Stellen. Es sind nicht zu kleine Mengen, am besten etwa 5 g einzuwägen.

Der Stickstoff ist nach Kjeldahl zu bestimmen. Vor dem Zusatz der konzentrierten Schwefelsäure ist die Probe im Kolben mit etwas Wasser zu durchfeuchten. Manche Materialien scheinen bei Zugabe der konzentrierten Säure die plötzliche starke Erhitzung nicht zu vertragen. Es empfiehlt sich deshalb, zunächst etwas verdünnte Säure zuzusetzen. Auch ist es ratsam, längere Zeit mit nur kleiner Flamme zu erwärmen.

#### E. Gesamtstickstoff.

Nach der Kjeldahl-Methode findet man organisch gebundenen Stickstoff, auch etwa vorhandenen Ammoniakstickstoff. Die gleichzeitige Gegenwart von Salpeterstickstoff verlangt eine der folgenden Abänderungen des Verfahrens.

##### a) Methode Jodlbauer.

1 g Substanz wird in einen Kjeldahl-Kolben mit 25 ccm Phenol-schwefelsäure (in 1 Liter Schwefelsäure 1,84 spez. Gew. 20 g Phenol) unter leichtem Hin- und Herbewegen des Kolbens gebracht. Man kühlt den Kolben sorgfältig ab und setzt vorsichtig und unter stetem Abkühlen nach und nach 2 bis 3 g stickstofffreies Zinkpulver und 1 g Quecksilber hinzu und schließt nach Kjeldahl bis zur Farblosigkeit auf. Nach halb- oder dreiviertelstündigem Kochen sind sämtliche Stickstoffverbindungen in Ammoniak umgesetzt. Man läßt erkalten, setzt vorsichtig Wasser hinzu, läßt wieder erkalten und übersättigt mit Natronlauge zum Abdestillieren des Ammoniaks. In Verbindung mit dieser Methode läßt sich auch die oben beschriebene Gunning-Atterbergsche Methode des Aufschließens mit Kaliumsulfat anwenden.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. 1921, S. 627 und L. V. 99, 150 (1922).

**b) Methode Förster.**

1 g Mischdünger wird im Aufschlußkolben mit 20 ccm Phenolschwefelsäure (in 1 Liter Schwefelsäure 1,84 spez. Gew. 200 g Phosphorsäureanhydrid und 40 g Phenol) versetzt und durch Umschwenken gelöst. Man fügt dann 1 bis 2 g trockenes Natriumthiosulfat, 10 ccm konzentrierte Schwefelsäure und 1 g Quecksilber zu und kocht bis zur Farblosigkeit. Nach Zusatz von Wasser, Natronlauge und Kaliumsulfid wird das Ammoniak abdestilliert.

Der Gesamtstickstoff in Mischdüngern kann auch nach Ulsch-Kjeldahl oder Arnd-Kjeldahl ermittelt werden, indem man zuerst Nitrat und Nitrit reduziert und den Rückstand nach Kjeldahl aufschließt.

**VI. Bestimmung der Phosphorsäure.****A. In Rohphosphaten.****Gesamtphosphorsäure.**

5 g der fein gepulverten Substanz werden im 500-ccm-Kolben mit 50 ccm Königswasser übergossen und, um die Kieselsäure unschädlich zu machen, annähernd zur Sirupdicke verdampft. Der Rückstand, der nach dem Erkalten annähernd erstarrt sein soll, keinesfalls trocken geworden sein darf, wird mit 10 ccm Salpetersäure von 1,2 spez. Gew. und 50 ccm Wasser aufgenommen und aufgekocht. Nach dem Erkalten wird auf 500 ccm aufgefüllt und filtriert. Im Filtrat darf die Phosphorsäure nur nach der

**Molybdänmethode**

bestimmt werden.

**Herstellung der Lösungen.****1. Königswasser.**

3 Tle. Salzsäure von 1,12 spez. Gew. und 1 Tl. Salpetersäure von 1,2 spez. Gew. werden gemischt.

**2. Molybdänlösung.**

150 g Ammoniummolybdat werden feingepulvert allmählich in etwa 400 ccm heißes Wasser eingetragen. Die Lösung wird nach dem Erkalten auf 1 Liter aufgefüllt und langsam unter Umschütteln zu 1 Liter Salpetersäure von 1,2 spez. Gew. zugefügt. Die nach 24stündigem Stehen filtrierte Molybdänlösung muß im Dunkeln aufbewahrt werden.

### 3. Magnesialösung.

Es werden 55 g Magnesiumchlorid ( $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) und 70 g Ammoniumchlorid in Wasser gelöst, mit 250 ccm Ammoniakflüssigkeit von 0,96 spez. Gew. (= 10 Proz.) versetzt und auf 1 Liter mit Wasser aufgefüllt.

### 4. Waschflüssigkeit für den Molybdänniederschlag.

32 ccm Salpetersäure 1,2 spez. Gew. und 50 g Ammoniumnitrat werden auf 1 Liter mit Wasser aufgefüllt.

### 5. 2½proz. Ammoniak.

100 ccm 25proz. Ammoniak, 0,91 spez. Gew., werden mit Wasser auf 1 Liter aufgefüllt.

### *Ausführung der Analyse.*

Fällung des gelben Molybdänniederschlages. 50 ccm des Filtrats (0,5 g Substanz) werden mit einer reichlichen Menge Molybdänlösung versetzt (mindestens 100 ccm für 0,1 g  $\text{P}_2\text{O}_5$ ), und im Wasserbade eine Stunde lang bei 50° digeriert. Nach genügend langem Stehen wird durch ein kleines, dichtes Filter filtriert. Das Filtrat ist durch Zusatz von neuer Molybdänlösung, Erwärmen auf 50° und 12stündiges Stehenlassen auf Vollständigkeit der Ausfällung zu prüfen. Man wäscht den Niederschlag durch wiederholtes Dekantieren mit der Waschflüssigkeit (4) so lange aus, bis die Kalkreaktion verschwunden ist. Die Prüfung auf Kalk erfolgt durch Versetzen von 1 ccm des Waschwassers mit wenig Schwefelsäure und 2 ccm Alkohol, wobei keine Trübung entstehen darf. Fünfmaliges Dekantieren mit je 20 ccm Waschflüssigkeit genügt fast stets.

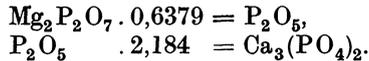
Auflösen des gelben Niederschlages. Der Rückstand im Becherglas wird, mit etwa 80 bis 100 ccm 2½proz. Ammoniak gelöst, durch dasselbe Filter gegeben. Im Filter noch ungelöst gebliebenes wird durch Auftröpfeln von Ammoniak gelöst. Zuletzt werden Becherglas und Filter mit heißem Wasser nachgewaschen.

Fällung mit Magnesialösung. Die Lösung des gelben Niederschlages, deren Volumen 150 ccm nicht überschreiten soll, wird bis zum eben eintretenden Blasenwerfen erhitzt und unverzüglich mit 20 ccm Magnesialösung tropfenweise und unter stetem Umrühren gefällt. Nach mindestens vierstündigem Stehen wird filtriert und mit 2½proz. Ammoniak bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen. Gooch- oder Neubauertiegel sind Papierfiltern vorzuziehen.

Glühen und Wägen. Filter samt Niederschlag bringt man nach dem Trocknen in einen gewogenen Platintiegel, verascht vorsichtig, und zwar so, daß das Filter, ohne Flamme zu geben, verkohlt, und glüht einige Minuten über einem Intensivbrenner, nicht über dem Gebläse, am besten im elektrischen Glühofen bei 1100°. Nach

dem Erkalten wird gewogen. Das Glühen muß bis zur Gewichtskonstanz wiederholt werden. Man hat sich durch Zerdrücken des Glührückstandes zu überzeugen, ob er vollständig weiß ist.

Faktoren für die Umrechnung:



## B. In Superphosphaten.

### 1. Gesamtphosphorsäure.

Zum Aufschluß werden 10 g Superphosphat mit etwa 100 ccm Wasser und 50 ccm Schwefelsäure, 1,4 spez. Gew., eine halbe Stunde lang gekocht und nach dem Abkühlen auf 500 ccm aufgefüllt. Im Filtrat wird die Phosphorsäure nach der Citratmethode (S. 13 und 14) bestimmt.

### 2. Wasserlösliche Phosphorsäure.

Zur Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure in Superphosphaten ist ein wässriger Auszug in der Weise herzustellen, daß 20 g Superphosphat in eine Literflasche gebracht, mit etwa 800 ccm Wasser übergossen und 30 Minuten lang fortwährend und kräftig geschüttelt werden. Sodann wird mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt, die gesamte Flüssigkeit gut durchgeschüttelt und filtriert. Für das Schütteln sind Maschinen empfehlenswert, die durch Handbetrieb oder durch einen Motor bewegt werden. Als Norm für die Tourenzahl werden bei Schüttelmaschinen 150, bei Rotationsmaschinen 30 bis 40 Touren in der Minute empfohlen. Bei Rotationsmaschinen kann man sofort zur Marke auffüllen.

Die Bestimmung erfolgt nach der Citratmethode. Für Doppel-superphosphat gelten folgende Abweichungen:

Man stellt den Auszug her, indem man 20 g mit etwa 800 ccm Wasser im Literkolben 24 Stunden unter häufigem Schütteln stehen läßt, dann zur Marke auffüllt und filtriert. 25 ccm Filtrat werden zur Umwandlung etwa vorhandener Pyrophosphorsäure in Orthophosphorsäure mit 10 ccm konzentrierter Salpetersäure 1,4 10 Minuten lang gekocht. Nach dem Zusatz der ammoniakalischen Citratlösung wird eine dem Salpetersäurezusatz entsprechende Menge Ammoniakflüssigkeit hinzugefügt.

### Die Citratmethode.

#### *Herstellung der Lösungen.*

1. Citratlösung. 100 g reine Citronensäure werden mit wenig Wasser übergossen, langsam und unter Köhlen mit 350 ccm 25proz. Ammoniakflüssigkeit (0,91 spez. Gew.) gelöst, nach dem Erkalten mit Wasser auf 1 Liter gebracht und vor dem Gebrauch filtriert.

2. Magnesimalösung (wie S. 12).

*Ausführung der Analyse.*

Zur Ausfällung und Bestimmung der Phosphorsäure werden 50 ccm der Lösung = 1 g Substanz, sofern sie nicht über 20 Proz.  $P_2O_5$  enthält (bei höherprozentigen Substanzen 25 ccm = 0,5 g Substanz), mit 50 ccm Citratlösung und 25 ccm Magnesialösung versetzt, in einem Becherglase eine halbe Stunde lang ausgerührt und nach dem Absetzen filtriert. Die 25 ccm Magnesialösung sind rasch und unter Umrühren der Flüssigkeit zuzusetzen. Der Niederschlag von Ammoniummagnesiumphosphat wird, wie oben bei der Molybdänmethode angegeben, filtriert, ausgewaschen, gegläht und gewogen.

\*

**3. Freie Phosphorsäure.**

## a) Titriermethode.

Von der zur Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure hergestellten Superphosphatlösung, 20 g zu einem Liter, werden 50 ccm = 1 g Substanz in einem Erlenmeyerkolben mit Wasser auf etwa 300 ccm verdünnt und mit drei Tropfen Methylorange oder Methylorangeindigo<sup>1)</sup> als Indikator versetzt.

Man titriert sodann mit halbnormaler Natronlauge.

$$1 \text{ ccm} = 0,0355 \text{ g } P_2O_5.$$

## b) Alkoholmethode.

5 g Superphosphat werden im 250-ccm-Kolben mit absolutem Alkohol bis zur Marke aufgefüllt, eine halbe Stunde geschüttelt und filtriert. Vom Filtrat werden 50 ccm = 1 g auf dem Wasserbade verdampft. Der Rückstand wird mit heißem Wasser aufgenommen, quantitativ in einen Erlenmeyerkolben filtriert und mit halbnormaler Natronlauge titriert. Als Indikator werden drei Tropfen Methylorange verwendet. Die freie Phosphorsäure ist stets auf  $P_2O_5$  zu berechnen.

**4. Citratlösliche Phosphorsäure nach Petermann.***Herstellung der Lösung.*

Originalvorschrift. 500 g Citronensäure werden in Ammoniak (0,91 spez. Gew.) bis zur neutralen Reaktion aufgelöst, dazu sind etwa 700 ccm Ammoniak erforderlich (Indikator: Rosolsäure). Die abgekühlte Flüssigkeit wird auf das spez. Gew. 1,09 bei 15° gebracht, alsdann wird auf je 1 Liter 50 ccm Ammoniak (0,91) hinzugesetzt

<sup>1)</sup> Kirschnick, Chem.-Ztg. 1907, S. 960. 1 g Methylorange auf 1 Liter Wasser gelöst, davon 20 ccm auf 1 Liter verdünnt. 1 g indigosphwefelsaures Natron auf 1 Liter Wasser gelöst, davon 60 ccm auf 1 Liter verdünnt.

und nach 48stündigem Stehen filtriert. Das spezifische Gewicht der fertigen Lösung beträgt 1,082 bis 1,083.

Vorschrift des Verbandes landwirtschaftlicher Versuchsstationen. Auf 1 Liter werden 173 g unverwitterte kristallisierte Citronensäure und 536,9 ccm Ammoniak (0,96 spez. Gew. bei 15°) gelöst. Zur Kontrolle der fertigen Lösung wird der Stickstoffgehalt bestimmt. Man verdünnt 25 ccm auf 250 ccm und nimmt davon 25 ccm entsprechend 2,5 ccm der ursprünglichen Lösung. Es müssen darin enthalten sein 0,1050 g Stickstoff. Diese Vorschrift führt zu derselben Lösung wie die Originalvorschrift.

#### *Ausführung der Analyse.*

2,5 g des Superphosphats bzw. Ammoniaksuperphosphats werden in einer kleinen Reibschale zunächst trocken zerrieben, dann nach Zusatz von 20 bis 25 ccm Wasser weiter verrieben, die Flüssigkeit wird alsdann auf ein Filter dekantiert und in einen 250-ccm-Kolben filtriert. Der Rückstand in der Reibschale wird noch dreimal in derselben Weise behandelt. Auf das Verreiben mit Wasser ist besondere Sorgfalt zu verwenden. Es muß kräftig und anhaltend gerieben werden, bis alles zu feinem, nicht mehr knirschendem Pulver geworden ist. Der Rückstand wird dann auf das Filter gebracht und so lange mit Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat etwa 200 ccm beträgt. Wird das Filtrat trübe, ist es mit einigen Tropfen Salpetersäure oder Salzsäure anzusäuern. Die Lösung wird sodann auf 250 ccm aufgefüllt. Das Filter mit dem Rückstand wird in einen 250-ccm-Kolben mit weitem Halse gebracht und mit 100 ccm Petermannscher Lösung so lange geschüttelt, bis das Filter vollständig zerteilt ist. Der Kolben ist dabei zu verstopfen und bis zur Beendigung der Digestion geschlossen zu halten. Die Einwirkung der Petermannschen Lösung dauert entweder 15 Stunden bei Zimmertemperatur, alsdann eine Stunde im Wasserbade bei 40° oder vier Stunden bei 40°. Während der Digestion im Wasserbade ist der Kolben etwa viertelstündlich zu schütteln. Nach dem Abkühlen wird mit Wasser zur Marke aufgefüllt und filtriert. Zur Analyse werden 50 ccm der wässrigen Lösung mit 50 ccm der durch Einwirkung der Petermannschen Flüssigkeit erhaltenen Lösung gemischt und vereinigt nach der Molybdän- oder Citratmethode untersucht. Die Fällung nach der Citratmethode erfolgt zweckmäßig nach einem Vorschlage von Prof. Neubauer durch Zusatz von 25 ccm einer Lösung, die im Liter enthält:

55,0 g	krist.	Chlormagnesium,
70,0 g	„	Chlorammonium,
61,6 g	„	Citronensäure,
625 ccm	„	Ammoniak 0,91.

Die Fällungen müssen nach dem Ausrühren genügend lange, am besten über Nacht stehen.

## C. In Guanos, Knochenmehlen und Fischmehlen.

### 1. Gesamtphosphorsäure.

Der Aufschluß ist der gleiche, wie er auf S. 11 bei der Analyse der Rohphosphate angegeben worden ist. Im Filtrat wird die Phosphorsäure bei stickstoffhaltigen Guanos, Knochenmehlen und halb aufgeschlossenen Knochenmehlen nach der Citratmethode (S. 13) bestimmt. Das Glühen und Veraschen der Proben vor dem Aufschluß ist nicht empfehlenswert, da es meistens zu Verlusten führt.

### 2. Wasserlösliche Phosphorsäure.

Die Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure in aufgeschlossenen Guanos, halb aufgeschlossenen Knochenmehlen usw. deckt sich mit der für Superphosphate angegebenen Arbeitsweise (S. 13).

## D. In Präzipitaten.

### 1. Gesamtphosphorsäure.

Über den Aufschluß siehe S. 11 wie bei Rohphosphat. Im Filtrat wird die Phosphorsäure nach der Citratmethode (S. 13) bestimmt.

### 2. Citratlösliche Phosphorsäure.

Die Bewertung der Präzipitate erfolgt meist nach ihrem Gehalt an citratlöslicher Phosphorsäure, die nach der Petermannschen Methode festgestellt wird.

Herstellung der Citratlösung siehe S. 14 und 15.

#### *Ausführung der Analyse.*

1 g Präzipitat wird mit 100 ccm obiger Citratlösung in einer Reibschale zerrieben und in einen 250-ccm-Kolben gespült. Auf Zerreiben und Überspülen dürfen nicht mehr als 100 ccm der Citratlösung verwendet werden. Man läßt 15 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur unter Umschütteln stehen, digeriert dann bei 40° eine Stunde im Wasserbade, füllt nach dem Erkalten mit Wasser auf 250 ccm auf und filtriert. Vom Filtrat werden 50 ccm mit 10 ccm konzentrierter Salpetersäure 10 Minuten gekocht. Die Phosphorsäure wird nach der Molybdän- oder Citratmethode gefällt. Bei letzterer wird annähernd mit Ammoniak neutralisiert und, nachdem 15 ccm Petermannsche Citratlösung und 10 ccm Ammoniak, 0,91 spez. Gew., zugefügt sind, mit 25 ccm Magnesiaölung gefällt, wie bei der Citratmethode S. 14 beschrieben. Statt des 15stündigen Digerierens hat sich in den meisten Fällen dreistündiges Rotieren als gleichwertig erwiesen. In manchen Präzipitaten von dichter Beschaffenheit genügt auch diese Behandlung nicht, um alles Dicalciumphosphat aufzulösen. Dann ist nur ein siebenstündiges Digerieren im Wasserbade bei 40° ohne vorheriges Rotieren als zuverlässige Arbeitsweise anzusehen.

## E. In Thomasphosphatmehlen.

### Mechanische Vorbereitung der Proben für die Untersuchung.

Thomasmehle, die dem Augenschein nach gröbere Teile enthalten, werden durch ein 2-mm-Sieb abgeseibt und die gröberen Teile durch leichtes Zerdrücken auf dem Sieb verteilt. Bleibt dann noch ein Siebrückstand, so wird er gewogen, von der Untersuchung ausgeschlossen und als wertloser Anteil in Rechnung gestellt.

#### 1. Gesamtphosphorsäure.

10 g Thomasmehl werden mit einigen Kubikzentimetern verdünnter (1:2) Schwefelsäure übergossen und gut durcheinandergeschüttelt. Nach Hinzufügen von 50 ccm konzentrierter Schwefelsäure wird die Mischung bis zur völligen Zersetzung erwärmt. Man fügt nach noch nicht völligem Erkalten Wasser zu, schwenkt die heiße Flüssigkeit zur Zerteilung etwa vorhandener Krusten gehörig um oder kocht nochmals auf, kühlt ab und verdünnt auf 500 ccm ohne Berücksichtigung der ungelösten Stoffe. Mit dem Auffüllen zur Marke und dem Mischen der Flüssigkeit darf man nicht unnötig lange warten, weil es sonst Schwierigkeit machen kann, die vom Niederschlag eingehüllte konzentrierte Lösung gleichmäßig zu verteilen. Vom Filtrat werden 50 ccm = 1 g nach der Citratmethode (S. 14) gefällt, nur mit dem Unterschied, daß statt 50 ccm Ammoniumcitratlösung 100 ccm angewandt werden. Der Niederschlag fällt schwerer vollständig aus als in Superphosphatlösungen, deshalb ist kräftig zu rühren, auch ist auf einen nicht zu geringen Ammoniakgehalt der Citratlösung besonders zu achten.

#### 2. Citronensäurelösliche Phosphorsäure.

Der citronensaure Auszug wird folgendermaßen hergestellt: 5 g Thomasmehl werden in eine trockene Stohmannsche Halbliterflasche gebracht. Der Flaschenhals soll wenigstens 2 cm lichte Weite und über der Marke eine Länge von wenigstens 8 cm besitzen. Die Probe wird mit 2proz. Citronensäure von 17,5° übergossen, die Flasche damit bis zur Marke gefüllt und genau eine halbe Stunde in der Drehvorrichtung, die in der Minute 30 bis 40 Umläufe macht, gedreht. Sofort nach dieser Zeit wird durch ein trockenes Filter in ein trockenes Gefäß filtriert.

##### a) Eisencitratmethode.

##### *Erforderliche Lösungen.*

1. Eisencitratlösung. Man bringt eine Lösung von 1000 g Citronensäure in 1¼ Liter Wasser in eine 5-Liter-Flasche, die gegen Temperaturwechsel nicht empfindlich ist. Man löst ferner 30 g Eisen-

chlorid (unzersetzt, leicht und klar löslich) in 50 ccm Wasser, gießt die Lösung in die Citronensäurelösung und spült mit wenig Wasser nach. Nun gießt man sehr langsam unter fleißigem Umschütteln und unter Kühlung 3½ Liter Ammoniakflüssigkeit vom spez. Gew. 0,91 zu.

2. Wasserstoffsperoxydlösung, 3proz. 100 ccm des 30proz. Perhydrols Merck werden auf 1 Liter verdünnt. Die Haltbarkeit der Lösung wird durch Zusatz von 5 ccm Alkohol verbessert.

3. Magnesimalösung (wie S. 12).

#### *Ausführung der Analyse.*

50 ccm des filtrierten citronensauren Auszuges = 0,5 g werden nacheinander versetzt mit 25 ccm Eisencitratlösung, 1 ccm 3proz. Wasserstoffsperoxyd und 25 ccm Magnesimalösung. Darauf wird eine halbe Stunde lang ausgerührt. Der Niederschlag kann danach sofort oder nach mehreren Stunden filtriert und weiterbehandelt werden, wie S. 14 beschrieben.

#### b) Salzsäuremethode mit Abscheidung der Kieselsäure.

Diese Methode wird in Streitfällen an Stelle der Eisencitratmethode benutzt.

100 ccm des filtrierten citronensauren Auszuges werden unter Zusatz von 5 ccm 25proz. Salzsäure auf dem Wasserbade bis fast zur Trockne verdampft. Den Rückstand nimmt man mit etwa 2 ccm 25proz. Salzsäure auf, verreibt die Kieselsäure mit einem Gummischer und spült in ein 100-ccm-Kölbchen über. Die Flüssigkeit wird dann aufgeköcht, nach dem Erkalten aufgefüllt und filtriert. 50 ccm des Filtrats = 0,5 g dienen zur Phosphorsäurebestimmung nach der Citratmethode.

### 3. Bestimmung des Feinmehlgehalts.

50 g Thomasmehl der Probe im ursprünglichen Zustand werden in ein Sieb gebracht, dessen Siebfläche nicht unter 20 cm Durchmesser besitzt und aus dem Drahtgewebe Nr. 100 von Amandus Kahl, Hamburg (glattes Gewebe), hergestellt ist. Die Probe wird 15 Minuten lang mit der Hand oder in einer Schüttelvorrichtung geschüttelt und das auf dem Sieb bleibende Grobmehl gewogen.

## F. In Glühphosphaten.

Die Bestimmung der Gesamtphosphorsäure erfolgt wie bei Rohphosphaten. Bei der öfters verlangten Bestimmung der citronensäurelöslichen Phosphorsäure kann die Eisencitratmethode wegen des hohen Kieselsäuregehaltes versagen. Deshalb wird diese Bestimmung zweckmäßig nach der Methode v. Lorenz in der Ausführungsform nach Neubauer-Lücker angewendet.

v. Lorenzische Molybdänmethode<sup>1)</sup>.

Reagenzien für die Lorenzische Molybdänmethode.

1. Sulfat-Molybdänreagens. Man übergießt in einem reichlich 10 Liter fassenden, nicht zu engen Glaszylinder oder einer Flasche mit weiter Öffnung mit einer bei 10 Liter Fassungsraum angebrachten Marke 500 g Ammonsulfat mit 4500 ccm Salpetersäure vom spez. Gew.  $1,40 \frac{15^0}{15^0}$  und rührt mit einem kräftigen Glasstab etwas um. Vollständige Lösung des Salzes ist nicht nötig. Ferner übergießt man in einer Porzellanschale 1500 g zerkleinertes Ammonmolybdat mit etwa 4 Liter siedend heißem Wasser, in dem es sich beim Umrühren bald auflöst<sup>2)</sup>. Man kühlt die Lösung auf Zimmer-temperatur ab, gießt sie unter Umrühren in dünnem Strahl in die ammon-sulfathaltige Salpetersäure, läßt die Lösung erkalten, füllt dann auf 10 Liter Wasser auf, mischt, filtriert und hebt das fertige Reagens in einer Flasche aus braunem Glas mit eingeschliffenem Glasstopfen an einem dunklen kühlen Ort auf. Zur Abscheidung etwa in den Reagenzien vorhandener Phosphorsäure läßt man die Lösung vor der Benutzung etwa zwei Tage stehen.

2. Salpetersäure vom spez. Gew.  $1,20 \frac{15^0}{15^0}$  (1,19 bis 1,21).

Die Salpetersäure von dieser Konzentration ist eine gewöhnliche Handelsmarke. Man kann sie auch herstellen durch Vermischen von 500 ccm Salpetersäure von 1,40 spez. Gew. mit 700 ccm Wasser.

3. Schwefelsäurehaltige Salpetersäure. Man gießt 30 ccm Schwefelsäure vom spez. Gew.  $1,84 \frac{15^0}{15^0}$  zu 1 Liter Salpetersäure vom spez. Gew.  $1,20 \frac{15^0}{15^0}$  (1,19 bis 1,21) und mischt.

4. 2proz. wässrige Lösung von reinem Ammonium-nitrat. Wenn die Lösung nicht schon schwach sauer reagiert, ist sie ganz schwach mit Salpetersäure anzusäuern.

5. Aceton. Es genügt das gewöhnliche Acetonum purissimum des Handels. Das Aceton ist in Flaschen aus braunem Glas aufzubewahren. Chemisch reines Aceton hat den Siedepunkt  $56,3^0$  und die Dichte  $0,7971 \frac{15^0}{4^0}$ . Für den vorliegenden Zweck brauchbares Aceton muß sich mit dem gleichen Volumen Wasser klar mischen, neutral reagieren, keine über  $60^0$  siedende Anteile enthalten und den folgenden

<sup>1)</sup> Landwirtschaftliche Versuchsstationen 55, 183; Zeitschr. f. analyt. Chem. 51, 161 (1912); L. V. 89, 342 (1917).

<sup>2)</sup> Ist die Lösung nicht klar, so muß man sie filtrieren. Ein Salz, das stärkere Abscheidung zeigt, ist nicht brauchbar.

Prüfungen auf die Abwesenheit beachtenswerter Mengen von Wasser, Ammoniak und Aldehyd genügen.

Das Aceton darf entwässertes Kupfersulfat beim Schütteln höchstens ganz blaßblau färben, sonst ist es mit Kaliumcarbonat zu schütteln und wieder zu destillieren.

Ein in den Stopfen der Acetonflasche eingeklemmter, in dem Luftraum über dem Aceton hängender angefeuchteter Streifen rotes Lackmuspapier darf sich auch im Verlauf einiger Zeit nicht bläuen, sonst muß das Aceton mit etwas fein gepulverter Oxalsäure geschüttelt und wieder destilliert werden.

Zur Prüfung auf Aldehyd erhitzt man nach Merck, „Prüfung der chemischen Reagenzien auf Reinheit“, 10 ccm Aceton mit 5 ccm ammoniakalischer Silberlösung 15 Minuten lang im Dampfbade. Die Flüssigkeit darf sich dabei nicht bräunlich färben.

Zur leichteren Wiedergewinnung des Acetons muß es beim Filtrieren, wie später beschrieben, besonders aufgefangen werden. Das gebrauchte Aceton sammelt man in einer Flasche von braunem Glas und destilliert es unter Verwendung eines guten Destillationsaufsatzes ab, wegen seiner leichten Entzündlichkeit am besten nicht über offener Flamme. Die von 55 bis 60° übergehenden Anteile sind wieder als Waschflüssigkeit verwendbar, wenn sie sich als genügend wasserfrei erweisen. Die unter 55° übergehenden Anteile sind zu verwerfen. Die nicht bei 60° übergegangenen Rückstände sammelt man in einer Flasche von braunem Glas. Man setzt Kaliumcarbonat zu, das dem Aceton das Wasser entzieht. Die wässrige Schicht trennt man ab und wiederholt das Verfahren, bis sich das Kaliumcarbonat nicht mehr ganz auflöst. Das nunmehr abgegossene Aceton schüttelt man zur Bindung des aus dem Ammonitrat entstandenen Ammoniaks mit gepulverter Oxalsäure bis zur schwach sauren Reaktion, filtriert und destilliert das Filtrat wieder, wie oben angegeben. Der Rückstand dieser Destillation wird verworfen.

#### *Ausführung der Bestimmung.*

Die Phosphatlösung soll 50 ccm betragen und enthalten:

0,8 bis 1,5 ccm freie konzentrierte Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,84;

10 bis 20 g freie  $\text{HNO}_3$ , entsprechend rund 25 bis 50 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1,40;

nicht mehr als 0,050 g  $\text{P}_2\text{O}_5$  und von anderen häufiger vorkommenden Stoffen:

nicht mehr als 0,5 g HCl, 1 g Citronensäure, 1 g Ammonsalz, je 0,5 g Natronsalz, Kaliumchlorid, Eisen-, Aluminium-, Magnesiumoxyd, Mangansalz, Calciumsalz, 5 g Kaliumnitrat, 1 g Kaliumsulfat. Größere Mengen Sulfate, wie von  $\text{SO}_4$ -Ionen überhaupt, machen das Ergebnis zu niedrig.

Die in gewöhnlicher Weise hergestellten Düngemittellösungen, von denen man nur 10 bis 20 ccm verwendet, enthalten stets weniger als die angegebenen Höchstmengen, bieten also keine Schwierigkeiten. Ist der Gehalt an Cl-Ionen zu hoch, so entfernt man sie durch Abdampfen mit Salpetersäure, auch einen zu hohen Schwefelsäuregehalt kann man leicht durch vorsichtiges Abrauchen genügend heruntersetzen.

Man mißt von der in der gewöhnlichen Weise hergestellten Düngemittellösung je nach ihrem  $P_2O_5$ -Gehalt 10 bis 20 ccm in ein etwa 250 ccm fassendes Becherglas ab. Die benutzte Pipette muß genaues Abmessen gestatten, also sorgfältig geeicht und mit engen Rohransätzen und feiner Auslaufspitze versehen sein. Die Lösung wird nun auf 50 ccm ergänzt. Liegt kein Aufschluß mit Schwefelsäure vor, so erfolgt die Ergänzung mit der oben angegebenen schwefelsäurehaltigen verdünnten Salpetersäure, ist der Aufschluß mit Schwefelsäure erfolgt, so nimmt man schwefelsäurefreie verdünnte Salpetersäure.

Man erhitzt nun die Phosphorsäurelösung, deren Volumen 50 ccm beträgt<sup>1)</sup>, unter einem Abzug über einem Drahtnetz ohne Benutzung eines Glasstabes, bis die ersten Kochblasen erscheinen, entfernt vom Feuer, schwenkt einige Sekunden lang um, so daß die Wände des Gefäßes nicht mehr überhitzt sind, gießt sofort aus einem annähernd genauen Meßzylinder 50 ccm Sulfat-Molybdänreagens in die Mitte der Lösung und stellt sie bedeckt hin. Sobald sich die Hauptmenge des Niederschlages zu Boden gesetzt hat, längstens aber nach fünf Minuten, rührt man mit einem Glasstab eine halbe Minute lang heftig um. Bei Massenanalysen ist vielleicht das Arbeiten in nach oben etwas verjüngten Gläsern zweckmäßiger, um die Gefahr des Verspritzens beim Aufkochen der Phosphorsäurelösung durch Salpetersäuredämpfe sicherer zu vermeiden. Sobald man vom Feuer genommen, schwenkt man etwa 10 Sekunden lang, um die Überhitzung auszugleichen, gießt die 50 ccm Sulfat-Molybdänreagens rasch, und ohne die Seitenwand des Glases zu berühren, hinzu, stellt längstens fünf Minuten lang ruhig hin und schwenkt dann statt des Rührens mit dem Glasstab die vorgeschriebene halbe Minute lang tüchtig um. Nach 5 bis 18 Stunden (wenn weniger als 3 mg  $P_2O_5$  zu erwarten sind, nach 12 bis 18 Stunden) filtriert man durch einen Goochtiegel mit Hilfe der Luftpumpe.

Über die zu verwendenden Tiegel und ihre Behandlung sind weiter unten nähere Angaben gemacht.

<sup>1)</sup> Man kann, wenn es die Verhältnisse gestatten, auch ein kleineres Volumen, z. B. 25 bis 30 ccm, verwenden und mit dem gleichen Volumen Molybdänreagens füllen, also auf diese Weise an diesem sparen. Wesentlich für die Richtigkeit der Ergebnisse ist nur, daß die Zusammensetzung der Flüssigkeit vor der Fällung, bezogen auf 50 ccm, den oben angegebenen Bedingungen entspricht und daß das gleiche Volumen Molybdänreagens zugesetzt wird.

Man wäscht, nachdem die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit durchgelaufen ist, unverzüglich wenigstens fünfmal mit der 2proz. Ammonitratlösung, indem man Sorge trägt, daß dabei an dem Fällungsglas anhaftende Teilchen des gelben Niederschlages mit Hilfe eines mit einem Gummischlauchstückchen überzogenen Glasstabes in den Tiegel gebracht werden. Man füllt nun sofort den Tiegel einmal voll und zweimal etwa halbvoll mit Aceton, indem man jedesmal absaugen läßt. Man wischt nun den Tiegel außen sorgfältig ab und bringt ihn sofort in einen Raum mit möglichst hoher Luftverdünnung, in dem jedenfalls nicht mehr als 150 mm Luftdruck herrschen (nähere Angaben siehe weiter unten). Nach mindestens halbstündigem Verweilen in diesem Raum ist der Tiegel entweder sofort zu wägen oder bis unmittelbar vor der Wägung in einen Exsiccator zu stellen, der mit einem Gemisch aus gleichen Volumteilen Wasser und konzentrierter Schwefelsäure beschickt ist. Das Ammonium-Phosphormolybdat enthält in diesem Zustande 3,295 Proz.  $P_2O_5$ , also gibt sein Gewicht, multipliziert mit der Zahl 0,03295, die vorhandene Phosphorsäuremenge an.

*Kontrolle der Richtigkeit der Analysen.*

Als Ursubstanz zur Prüfung der Richtigkeit der Ergebnisse, die gerade bei der Lorenzschen Methode besonders wünschenswert sein kann, eignen sich gut die von Kahlbaum in Adlershof bei Berlin zu diesem Zwecke zu beziehenden beiden Salze Monoäthylammoniumphosphat  $KH_2PO_4$  und Monoammoniumphosphat  $NH_4H_2PO_4$ .

$KH_2PO_4$  enthält 52,175 Proz.  $P_2O_5$ ,  
 $NH_4H_2PO_4$  „ 61,722 „  $P_2O_5$ .

Man trocknet die Salze in Wägegläschen bei etwa  $100^{\circ}$  und wägt dann ab:

6,3153 g  $KH_2PO_4$

oder

5,3385 g  $NH_4H_2PO_4$ .

Jede abgewogene Menge Salz wird in einem Maßkölbchen in Wasser gelöst und die Lösung auf 200 ccm gebracht. Von diesen in Flaschen mit gut schließenden Glasstopfen aufzubewahrenden Vorratslösungen werden je 20 ccm wieder auf 200 ccm gebracht. Von diesen verdünnten Lösungen enthalten 20 ccm 0,03295 g  $P_2O_5$ .

Nach Lorenz müssen also bei Verwendung von 20 ccm 1,000 g und von 10 ccm 0,500 g Niederschlag zur Wägung gelangen. Um bei dieser Kontrolle ganz sicher zu gehen, kann man vor dem Auffüllen der verdünnten Lösung noch die in der zu analysierenden Lösung vorhandenen Nebenbestandteile zusetzen, so z. B. für Bestimmungen der citronensäurelöslichen Phosphorsäure die entsprechende Menge Citronensäure.

*Die Tiegel und ihre Behandlung.*

v. Lorenz empfiehlt Platin-Goochtiegel mit Papierfiltern<sup>1)</sup>.

„Der Tiegel wird nicht mit Asbest beschickt, sondern es wird nach dem Vorgange Kilgores ein kreisrundes Scheibchen glattes, lufttrockenes, nicht zu dichtes, aber aschen- und fettfreies Filtrierpapier auf den glatten Boden des Tiegels gebracht; dasselbe ist so zugeschnitten, daß es die Seitenwand des Tiegels nicht berührt, aber die Sieblöcher des Tiegels hinreichend bedeckt. Man setzt den Tiegel, dessen Gewicht plus Filterscheibchen man kennt, in üblicher Weise auf die mit einer Wasserluftpumpe verbundene und mit einem seitlichen Glashahn versehene Filtervorrichtung, läßt das Scheibchen erst trocken durch die Pumpe anziehen, gießt etwas Wasser darauf und filtriert die Molybdänfällung durch den Tiegel. Die Filterscheibchen für den Goochtiegel habe ich aus dem fettfreien Papier zur Milchanalyse (Nr. 571) von Schleicher & Schüll geschnitten und mit Salpetersäure gewaschen, da sie ungewaschen 0,6 Proz. Asche enthielten; allerdings hatte dieser Aschengehalt nicht viel zu bedeuten, da ein Scheibchen nur 30 bis 70 mg wiegt, es ist möglich, daß andere aschen- und fettfreie Papiere sich ebenso gut oder noch besser eignen. Der richtige Grad der Lufttrockenheit der Filterscheibchen wird in der Weise erzielt, daß man sie erst etwa eine Stunde lang bei etwa 105° trocknet und dann etwa 24 Stunden lang ausgebreitet liegen läßt. Sie enthalten dann etwa 5 Proz. hygroskopisches Wasser und ändern ihr Gewicht von Tag zu Tag mit der herrschenden Luftfeuchtigkeit, jedoch nur um wenige Zehntelprozente, also wenige Zehntelmilligramme, wenn das Gewicht eines Filters weniger als 0,1 g beträgt. Die Filterscheibchen kann man sich zu Tausenden im Vorrat schneiden lassen und, nachdem sie entsprechend vorbereitet worden, tausendweise abwägen lassen, indem man auf jedem Scheibchen dessen Gewicht mit einem Bleistift notieren läßt; die Graphitstriche bewirken keine wahrnehmbare Gewichtsänderung. Der Goochtiegel hält Hunderte von Bestimmungen aus, ohne sein Gewicht und sein blankes Aussehen zu verändern, wird also mit konstantem Gewicht notiert und das variable Gewicht je eines Filterscheibchens für jede Analyse addiert.“

Viel bequemer sind Tiegel mit Platinschwammfilter (Neubauer-tiegel). Das Gewicht der leeren Tiegel ist dasselbe, gleichgültig, ob sie nach der Behandlung mit Aceton im luftverdünnten Raum oder unter Erwärmen getrocknet oder geglüht worden sind. Vor jeder neuen Filtration fegt man den Niederschlag trocken mit einem nicht zu weichen Pinsel heraus und entfernt die letzten Reste, indem man etwas verdünntes Ammoniak durchsaugt und dieses durch Wasser verdrängt. Die Tiegel ändern ihr Gewicht gewöhnlich auch bei wochenlangem Gebrauch nicht, es genügt daher, daß man die Tara erst nach etwa zehn Filtrationen wieder kontrolliert. Die mit der

<sup>1)</sup> A. a. O.

Zeit etwas nachlassende Filtriergeschwindigkeit kann meist durch bloßes schwaches Glühen wieder hergestellt werden. Führt diese Behandlung nicht zum Ziel, so empfiehlt es sich, in dem Tiegel ein leicht schmelzendes Gemisch von Kalium- und Natriumcarbonat zu schmelzen, bis es durch die Löcher im Boden durchdringt, den Tiegel dann mit Wasser auszukochen, auszuwaschen und schließlich noch mit etwas Salpetersäure zu behandeln. Diese Operation und das von Zeit zu Zeit nötig werdende Glühen müssen außerordentlich behutsam ausgeführt werden, damit die Filterschicht auch nicht die kleinsten Risse bekommt, sonst erhält man sofort trübe Filtrate. Zeigt sich in der Platinschwammschicht doch ein Riß, so ist er unter Schonung der übrigen Filterfläche mit ein wenig Platinmohr zu verschmieren und der Tiegel dann zu glühen. Da die Tiegel nur selten und nur schwach geglüht zu werden brauchen, kann man statt der Platintiegel solche aus einer Platingoldlegierung mit etwa 90 Proz. Gold und 10 Proz. Platin verwenden, die wesentlich billiger sind.

#### *Die Aceton-trocknung im luftverdünnten Raum.*

v. Lorenz verwendet eine einzige Pumpe gleichzeitig zum Filtrieren und Evakuieren, doch ist es praktischer, für den Trocknungsapparat eine besondere Pumpe zu benutzen. Da der Niederschlag, wie schon v. Lorenz hervorhebt, aus der Luft angezogene Feuchtigkeit nur schwer wieder abgibt, ist es ratsam, jeden einzelnen abgesaugten Niederschlag sofort in den Trocknungsraum zu bringen, wenn auch ein kurzes Verweilen an der Luft keinen bemerkbaren Fehler verursacht. Man kann nun trotzdem, wie v. Lorenz es tut, mehrere Tiegel in ein gemeinsames Evakuierungsgefäß setzen, ist aber dann gezwungen, das Vakuum beim Einbringen eines jeden neuen Tiegels wieder aufzuheben. Für fortlaufendes Arbeiten im Großbetrieb ist es nach dem Vorgang von v. Soxhlet viel bequemer und zuverlässiger, einen besonderen Evakuierungsapparat<sup>1)</sup> zu verwenden, der so eingerichtet ist, daß jeder Tiegel einzeln unter eine kleine Glaskappe gesetzt werden kann, die sich sowohl mit der Pumpe und dem gemeinsamen Manometer, als auch mit der äußeren Luft verbinden läßt. Die Trocknung ist bei möglichst hoher Luftverdünnung vorzunehmen. Die Niederschläge dürfen beim Wägen nicht mehr nach Aceton riechen. Im Zweifelsfalle ist die Trocknung fortzusetzen.

#### *Gesondertes Auffangen des Acetons.*

Zur leichteren Wiedergewinnung des Acetons muß es beim Filtrieren besonders aufgefangen werden. Man kann sich dabei folgender Einrichtung bedienen: Es werden zwei Filtrierstutzen, der

<sup>1)</sup> Die Firma C. Gerhardt, Bonn, liefert diesen Apparat ganz aus Glas, ohne jede Gummi- oder Metallverbindung für acht Tiegel.

eine von weißem Glas zur Aufnahme des wässrigen Filtrats und der andere von braunem Glas zur Aufnahme des Acetons, verwendet. Der Vorstoß, in den der Filtertiegel mit der üblichen Gummidichtung eingesetzt wird, ist unten mit einem Schliff versehen, der in die Öffnungen beider Filtrierflaschen paßt. Mit Hilfe des Schliffes läßt sich das Glasrohr mit dem Tiegel nach Einströmen der Luft viel leichter und rascher abnehmen und auf die andere Flasche aufsetzen, als wenn es mit einem Gummistopfen versehen wäre. Beide Filtrierflaschen sind mit Gummischläuchen an die Luftpumpe angeschlossen, und zwar durch einen Dreiweghahn, der gestattet, jede Flasche mit der Pumpe und der äußeren Luft zu verbinden. Zum besonderen Auffangen des Acetons kann man auch sehr gut die von Mach angegebene zweiteilige Saugflasche verwenden<sup>1)</sup>. Sie ist in verschiedenen Größen zu beziehen von Wagner & Muntz, München, Karlstr. 43.

#### *Die Aufarbeitung der Molybdänrückstände.*

Die Molybdänrückstände sind wegen des hohen Preises und der Seltenheit des Molybdäns zur Aufarbeitung zu sammeln, und zwar die aus den Tiegeln herausgepinselten Niederschläge und die Filtrate mit den Waschflüssigkeiten.

Von diesen letzteren werden 3 Liter in einer Schale auf etwa 50° erwärmt und zur Abstumpfung der freien Säure mit 600 ccm Ammoniakflüssigkeit vom spez. Gew. 0,91 versetzt. Die Flüssigkeit muß zwar schwach, aber noch sehr deutlich sauer sein. Zu der durch die Reaktionswärme nun auf 80° erhitzten Lösung setzt man 250 ccm einer kalt gesättigten Natriumphosphatlösung und rührt gründlich durch. Auf diese Weise wird fast alles Molybdän gefällt. Nachdem man sich überzeugt hat, daß durch weitere Zugabe von Natriumphosphat oder Ammoniak die Ausscheidung nicht vermehrt werden kann, wird der Niederschlag abgesaugt, etwas mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Mit ihm werden auch die aus den Tiegeln stammenden Niederschläge vereinigt.

4 kg des trockenen gelben Pulvers werden in einem wenigstens 12 Liter fassenden weithalsigen Standgefäß mit Wasser bis auf etwa 6 Liter angeschlämmt und durch Zugabe von 4 Liter Ammoniakflüssigkeit vom spez. Gew. 0,91 gelöst. Man fällt nun die Phosphorsäure durch Zugabe einer Lösung von 500 g kristallisiertem Magnesiumnitrat, rührt gut durch und läßt mehrere Stunden stehen. Das Volumen muß wenigstens 11 Liter betragen, da sonst bei der Abkühlung Ammonmolybdat auskristallisiert.

Man überzeugt sich, daß alle Phosphorsäure gefällt ist, dekantiert, saugt den Niederschlag ab, wäscht ihn mit etwa 2proz. Ammoniakflüssigkeit aus und dampft das Filtrat in Porzellanschalen ein. Dabei scheidet sich rohes Ammonmolybdat als kristallinisches Pulver ab. Es wird mit einem Schaumlöffel in dem Maße, in dem es sich bildet,

<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. 37, 651 (1913).

herausgeschöpft. Man muß genügend Ammoniak zusetzen, um die auf dieser Stufe der Aufarbeitung leicht eintretende Ausscheidung der die Gewinnung eines reinen Salzes erschwerenden Molybdänsäure zu verhüten. Man setzt dieses langsame Abdampfen und Ausschöpfen fort, bis nur noch ein Rest von  $\frac{1}{2}$  bis  $\frac{3}{4}$  Liter bleibt, in dem das überschüssige Magnesiumnitrat so angereichert ist, daß es beim Erkalten neben einem großen Teil des Ammonmolybdats auskristallisiert. Man bringt das Magnesiumsalz mit wenig Wasser wieder in Lösung und filtriert von dem Molybdatkristallbrei ab. Diesen setzt man dem ausgeschöpften rohen Ammonmolybdat zu, und die magnesiumreiche Lösung gibt man zur künftigen Aufarbeitung zu den sauren Filtraten der inzwischen wieder ausgeführten Phosphorsäurebestimmungen.

Im weiteren Verlauf der Aufarbeitung ergeben sich mehrmals Ausscheidungen von Molybdänsäure, unreinem Ammonmolybdat und Flüssigkeitsreste. Alle diese Rückstände werden aufbewahrt, um bei der nächsten Aufarbeitung der ebengenannten zur Gewinnung des rohen Molybdats dienenden Lösung zugesetzt zu werden, die festen Ausscheidungen immer nach Auflösung in heißem verdünnten Ammoniak. In diesem Sinne ist es zu verstehen, wenn später von der „Entfernung“ dieser Rückstände gesprochen wird. Man hat bei dieser Verwertung aller Rückstände keine Anreicherung an fremden Stoffen zu befürchten, da sie sämtlich im Filtrat des gelben Niederschlages entfernt worden sind.

Das ausgesonderte rohe Ammonmolybdat, das getrocknet etwa 94 Proz. des Gewichtes des gelben Niederschlages haben würde, wird gut abgesaugt, mit etwas Wasser verrieben und wieder abgesaugt. Es ist dann nahezu magnesiumfrei.

Dieses Rohsalz wird nun zweimal umkristallisiert, das erstemal sofort im noch feuchten Zustande. Dabei kann man das erstemal ein wenig Ammoniak zusetzen, wenn die Flüssigkeit Neigung zur Abscheidung größerer Mengen von Molybdänsäure haben sollte. Beim zweiten Umkristallisieren darf kein Ammoniak zugesetzt werden. Man verfährt wie folgt: Ein 2 Liter fassender Porzellantopf wird mit kochendem Wasser halb gefüllt. In das fast auf dem Siedepunkt erhaltene Wasser wird das rohe Molybdat allmählich bis zur Sättigung eingetragen. Der Topf wird dabei etwa dreiviertel voll. Die sich oft ausscheidende mäßige Menge Molybdänsäure läßt man etwas absitzen. Man filtriert dann in eine flache Porzellanschale und läßt erkalten. Man erhält dabei eine Kristallkruste. Die Mutterlauge wird eingeeengt, die während des Erhitzens auftretenden Ausscheidungen werden entfernt, und die Flüssigkeit wieder heiß filtriert. Die beim Erkalten gewonnene Kristallkruste wird der ersten Kristallisation hinzugefügt. Dieses Einengen, Filtrieren und Kristallisierenlassen wird mehrmals wiederholt, bis die Ausbeute zu klein wird. Der schließlich verbleibende Rest der Flüssigkeit wird entfernt. Die gesammelten Kristallkrusten werden mehrere Tage in flacher Schicht an der freien Luft liegen gelassen, damit sich beim Trocknen das noch anhaftende über-

schüssige Ammoniak verflüchtigt. Dann werden die Kristallkrusten gepulvert, damit sie sich leicht lösen und noch ein zweites Mal ohne Zugabe von Ammoniak umkristallisiert. Die Flüssigkeit ist jetzt nicht mehr ammoniakalisch, sondern zeigt schwach saure Reaktion, die zur Gewinnung des für die Herstellung des Molybdänreagens allein geeigneten sauren Ammoniummolybdats notwendig ist. Die Mutterlaugen können jetzt immer wieder bis auf einen kleinen Rest eingeeengt werden, sie färben sich schließlich infolge leichter Reduktion etwas blau, geben aber brauchbare Kristallisationen. Molybdänsäure scheidet sich nicht mehr aus.

Die harten Kristallkrusten entfernt man aus den Kristallisierschalen und läßt sie auf nicht faserndem Fließpapier an einem vor Staub geschützten Ort trocknen. Sie sind zur Herstellung des Molybdänreagens geeignet.

Für die Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure im Rhenaniaphosphat ist folgende Methode bekanntgegeben:

2,5 g Rhenaniaphosphat werden in eine trockene Stohmannflasche gebracht, mit 250 ccm Petermannscher Citratlösung (S. 14 und 15) übergossen und

a) entweder bei 30 bis 40 Umdrehungen in der Minute eine Stunde im Rotierapparat geschüttelt oder

b) vier Stunden lang in ein auf 40° konstant zu erhaltendes Wasserbad eingesetzt, wobei alle halbe Stunde einmal umzuschütteln ist. Danach wird die Lösung auf Zimmertemperatur abgekühlt.

Die Lösung nach a) oder b) wird ohne vorherige Verdünnung durch ein trockenes Filter in ein trockenes Gefäß gegossen. 50 ccm Filtrat = 0,5 g Substanz werden mit 50 ccm Wasser und 20 ccm konzentrierter Salpetersäure einige Minuten gekocht. Die Bestimmung der Phosphorsäure erfolgt nach einem der üblichen Verfahren, am besten nach der Methode Lorenz. a) und b) liefern übereinstimmende Ergebnisse.

## VII. Bestimmung des Kalis<sup>1)</sup>.

### Allgemeines.

Die Bestimmung des Kalis geschieht nach der Platin- oder nach der Perchloratmethode. Letztere wird heute in überwiegendem Maße angewendet. Sie bietet den Vorteil gegenüber der Platinmethode, daß sie eine leichtere Behandlung der Sulfate zuläßt. Die Perchlorate des Natriums, Calciums, Magnesiums und Bariums sind

<sup>1)</sup> L. Tietjens, Lunge-Berl, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden, 6. und 7. Aufl., I. Bd. Offizielle Methoden des Kalisyndikats.

in Alkohol löslich, so daß beim Ausfällen der Schwefelsäure in den Sulfatsalzen ein kleiner Überschuß von Bariumchlorid nicht schadet. Bei der Platinmethode hingegen ist auch ein geringer Überschuß von Bariumchlorid zu vermeiden. Die Schwefelsäure der Sulfate wird durch tropfenweises Zusetzen von Bariumchloridlösung aus einer Bürette in die im Kochen zu haltende Salzlösung ausgefällt. Ob die Schwefelsäure ausgefällt ist, erkennt man mit großer Schärfe daran, daß ein Körnchen Bariumchlorid in der durch Absetzen geklärten Flüssigkeit keine Trübung erzeugt. Ein etwaiger Überschuß von Bariumchlorid ist bei der Platinmethode auf jeden Fall durch einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure zu entfernen.

### Die Platinmethode.

#### Herstellung der Lösungen.

1. Platinchlorid. 10 ccm Lösung sollen 1 g Platin enthalten. Spez. Gew. 1,18. Es ist darauf zu achten, daß die Lösung weder Platinchlorür noch Stickoxydverbindungen enthält.

2. Bariumchlorid. 122 g kristallisiertes Bariumchlorid werden mit 50 ccm konzentrierter Salzsäure und Wasser zu einem Liter gelöst.

3. Alkohol. Zum Auswaschen des Kaliumplatinchlorids ist Alkohol von mindestens 96 Gewichtsprozenten zu verwenden.

#### Ausführung der Analyse.

Ein aliquoter Teil der Salzlösung bzw. des Filtrats vom Bariumsulfatniederschlag wird in einer flachen Porzellanschale von etwa 10 cm Durchmesser mit 6 ccm Platinchloridlösung auf dem Wasserbade unter häufigem Umschwenken eingedampft. Das Verdampfen kann ohne Gefahr bis zur Trockne fortgesetzt werden, da neben Kaliumplatinchlorid der Hauptmenge nach nur noch Natriumplatinchlorid vorhanden ist, welches in entwässertem Zustande durch Alkohol leichter gelöst wird als in wasserhaltigem. Der Abdampfrückstand wird nun in trockenem Zustande mit einem Glasstempel ganz fein zerrieben, mit je 20 bis 25 ccm Alkohol von mindestens 96 Gewichtsprozent mehrere Male durchgerührt und auf ein bei 120 bis 130° bis zur Gewichtskonstanz, wozu ungefähr eine Stunde nötig ist, getrocknetes, warm gewogenes und vorher mit Alkohol angefeuchtetes Filter gespült, wobei man Sorge trägt, daß die zuerst aufgegossene Flüssigkeit den Rand des Filters nicht berührt. Das Filtrieren kann mit Hilfe eines mäßig stark wirkenden Saugapparates beschleunigt werden. Ein sehr schnelles Auswaschen des Kaliumplatinchlorids wird durch Anwendung von heißem Alkohol erreicht. Das Filter mit dem Niederschlag wird nach möglichst vollständigem Absaugen des Alkohols und Abpressen zwischen Filtrierpapier bei 120 bis 130° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, wozu in der Regel 20 Minuten genügen, und warm gewogen. Die Anwendung von Goochtiegeln bietet gegenüber Papierfiltern unverkennbare Vorzüge.

## Die Perchloratmethode.

### Herstellung der Lösungen.

1. Überchlorsäure. Spez. Gew. 1,125 = 20 Proz.  $\text{HClO}_4$ . Sie muß schwefelsäurefrei sein. Weder mit Bariumchlorid noch durch Zusatz von Alkohol darf eine Trübung entstehen.

2. Bariumchlorid. Wie oben angegeben.

3. Alkohol. Alkohol von 96 Gewichtsprozent und Alkohol mit 0,2 Proz.  $\text{HClO}_4$ . Zu einem Liter Alkohol sind 10 ccm Überchlorsäure 1,125 hinzuzusetzen.

### Ausführung der Analyse.

Ein aliquoter Teil der Salzlösung bzw. des Filtrats vom Bariumsulfatniederschlag wird in einer flachen, dunkelblau glasierten Porzellanschale von 10 cm Durchmesser mit Überchlorsäure auf dem Wasserbade so weit eingedampft, bis der Geruch nach Salzsäure verschwunden ist und sich weiße Nebel von Überchlorsäure entwickeln. Den Abdampfrückstand übergießt man nach dem Erkalten mit etwa 20 ccm 96proz. Alkohol und zerreibt sorgfältig. Nach kurzem Absetzen lassen filtrierte man die über dem Kaliumperchlorat stehende Flüssigkeit durch ein Filter oder durch einen Goochtiigel. Man wiederholt das Zerreiben des Kaliumperchlorats noch zweimal, jedoch nicht mit reinem Alkohol, sondern mit solchem, dem 0,2 Proz. Überchlorsäure zugesetzt sind. Den Rückstand spült man aufs Filter bzw. in den Tiegel und wäscht mit Überchlorsäurealkohol nach. Zuletzt spritzt man zur Verdrängung der Überchlorsäure Filter samt Niederschlag mit möglichst wenig reinem Alkohol ab, trocknet bei 120 bis 130° bis zur Gewichtskonstanz — wozu in der Regel 20 Minuten genügen — und wägt.

### Herstellung der Kalisalzlösungen.

Es empfiehlt sich, eine möglichst große Probe von mindestens 0,5 kg Gewicht auf einer Mühle oder in einem Mörser so fein zu mahlen, daß beim Absieben durch ein Sieb von 1 mm Maschenweite kein Rückstand verbleibt. Schwer zu zerkleinernde Stücke dürfen natürlich auf keinen Fall zurückgelassen werden. Um ein jedesmaliges Berechnen des Prozentgehaltes aus dem Gewicht des Niederschlages zu vermeiden, wägt man solche Mengen der zu untersuchenden Salze ab, die ein Vielfaches der Umrechnungsfaktoren darstellen. Die Faktoren der Platinmethode sind empirisch ermittelt. Es macht keinen Unterschied, ob die Kalisalze in reinem oder in salzsäurehaltigem Wasser gelöst werden. Da aber der Lösung vor dem Ausfällen der Schwefelsäure doch Salzsäure zugesetzt werden muß, so kann die Salzsäure gleich beim Lösen der Salze zugefügt werden.

## A. Die Kalirohsalze.

Carnallit, Kainit, Sylvinit, Hartsalz, Bergkieserit.

Für die Platinmethode:

a) 9,655 g der Probe im 500-ccm-Kolben mit 20 ccm konzentrierter Salzsäure und 300 ccm Wasser kochend lösen. Nach Zusatz von Bariumchlorid (siehe oben unter Allgemeines) wird abgekühlt, auf 500 ccm aufgefüllt und filtriert. Vom Filtrat werden 10 ccm = 0,1931 g mit 4 ccm Platinchlorid eingedampft.

$$1 \text{ mg } K_2PtCl_6 = 0,1 \text{ Proz. } K_2O.$$

b) 7,640 g der Probe auf 500 ccm usf. Vom Filtrat 20 ccm = 0,3056 g mit 6 ccm Platinchlorid.

$$1 \text{ mg } K_2PtCl_6 = 0,1 \text{ Proz. } KCl.$$

Für die Perchloratmethode:

a) 8,498 g der Probe im 500-ccm-Kolben mit 20 ccm konzentrierter Salzsäure und 300 ccm Wasser kochend lösen. Nach Ausfällung der Schwefelsäure wird auf 500 ccm aufgefüllt. Vom Filtrat werden 20 ccm = 0,3399 g mit 5 ccm Überchlorsäure eingedampft.

$$1 \text{ mg } KClO_4 = 0,1 \text{ Proz. } K_2O.$$

b) 13,4525 g der Probe wie unter a). 20 ccm Filtrat = 0,5381 g mit 8 ccm Überchlorsäure.

$$1 \text{ mg } KClO_4 = 0,1 \text{ Proz. } KCl.$$

## B. Die konzentrierten Kalisalze.

### 1. Chlorkalium.

Für die Platinmethode: 7,640 g der Probe zu 500 ccm. 20 ccm Filtrat mit 6 ccm Platinchlorid.

$$1 \text{ mg } K_2PtCl_6 = 0,1 \text{ Proz. } KCl.$$

Für die Perchloratmethode: 13,4525 g der Probe zu 500 ccm. 20 ccm Filtrat mit 8 ccm Überchlorsäure.

$$1 \text{ mg } KClO_4 = 0,1 \text{ Proz. } KCl.$$

### 2. Schwefelsaures Kali und schwefelsaure Kalimagnesia.

Um ein Niederreißen von Kali durch Bariumsulfat möglichst zu vermeiden, geschieht die Ausfällung in stark salzsaurer Lösung.

Für die Platinmethode: 8,9275 g der Probe im 500-ccm-Kolben mit 20 ccm konzentrierter Salzsäure und 350 ccm Wasser kochend lösen, Schwefelsäure ausfällen, wie unter Allgemeines angegeben. Vom Filtrat 20 ccm = 0,3571 g mit 6 ccm Platinchlorid eindampfen.

$$1 \text{ mg } K_2PtCl_6 = 0,1 \text{ Proz. } K_2SO_4.$$

Zu dem gefundenen Gehalt an Kaliumsulfat sind bei schwefelsaurem Kali (90 bis 97 Proz.) 0,3 Proz. hinzuzuzählen, während bei schwefelsaurer Kalimagnesia keine Korrektion erforderlich ist.

Für die Perchloratmethode: 15,7218 g der Probe werden im Literkolben mit 30 ccm Salzsäure und 700 ccm Wasser kochend gelöst, nach Ausfällen der Schwefelsäure wird zum Liter aufgefüllt. 40 ccm Filtrat = 0,6289 g mit 8 ccm Überchlorsäure.

$$1 \text{ mg KClO}_4 = 0,1 \text{ Proz. K}_2\text{SO}_4.$$

Dem gefundenen Gehalt sind bei schwefelsaurem Kali 0,3 Proz. Kaliumsulfat hinzuzuzählen.

### C. Die Kalidüngesalze.

Der Gehalt der Kalidüngesalze wird in Prozenten  $\text{K}_2\text{O}$  oder  $\text{KCl}$  ausgedrückt; ihre Analyse ist dieselbe wie die der Kalirohsalze.

#### Analyse der Nebenbestandteile.

##### 1. Bestimmung des Chlormagnesiums im Carnallit.

10 g des fein zerriebenen Rohsalzes werden in einem etwa 250 ccm fassenden Kolben mit 100 ccm 96proz. Alkohol zehn Minuten lang tüchtig geschüttelt und 10 oder 20 ccm des alkoholischen Filtrats mit  $n/10$  Silberlösung titriert. Diejenigen Salze, welche mehr als 8 Proz. in Alkohol lösliches Chlor enthalten, werden den Carnallitsalzen, die mit 8 und weniger Prozent den nicht carnallitischen Rohsalzen zugerechnet.

##### 2. Bestimmung des Gesamtmagnesiums.

Eine sehr genaue, von Precht in die Praxis eingeführte Bestimmungsweise von Magnesiumsalzen (auch in Kieserit) ist die folgende:

10 g fein zerriebenen Rohsalzes werden in einem etwa bis zu zwei Dritteln mit Wasser gefüllten 500-ccm-Kolben nicht unter einer Stunde gekocht. Die Flüssigkeit wird nach dem Erkalten mit 50 bis 60 ccm  $\text{CO}_2$ -freier Doppelt-Normal-Kalilauge und bei hohem Kalkgehalt mit 20 ccm einer Lösung (1:10) von neutralem Kaliumoxalat versetzt, der Kolben bis zur Marke angefüllt, geschüttelt und die Flüssigkeit nach einviertelstündigem Absitzenlassen, wobei der Kolben zu verschließen ist, filtriert. 50 ccm des Filtrats werden sodann mit  $n/10$  Salzsäure zurücktitriert (Indikator: Phenolphthalein). Zu dem gefundenen Gehalt an Magnesiumsulfat sind 0,2 Proz. hinzuzurechnen.

##### 3. Vollständige Analyse der Rohsalze.

Wasserbestimmung. 10 g werden im Platintiegel mit einer wogenen Schicht ausgeglühten Bleioxyds bedeckt und bei auf-

gelegtem Deckel zehn Minuten über kleiner Flamme bei dunkler Rotglut erhitzt. Der Glühverlust gibt den Wassergehalt an; oder man glüht 10 g, bestimmt den Gewichtsverlust, löst die geglühte Masse in Wasser und titriert den Chlorgehalt, um zu bestimmen, wieviel Chlormagnesium beim Glühen zersetzt wurde. Die Differenz des Chlorgehaltes in der ungeglühten und geglühten Probe wird unter Berücksichtigung der Aufnahme an Sauerstoff von dem Glühverlust in Abzug gebracht; der Rest ist Wasser.

**Bestimmung des in Wasser Unlöslichen.** 10 g Salz werden mit heißem Wasser behandelt und die ungelöst bleibenden Stoffe auf einem gewogenen Filter gesammelt, bei 100° getrocknet und gewogen.

**Bestimmung des in Wasser Löslichen.** Man löst 100 g Salz unter Kochen in 800 ccm Wasser, filtriert, wäscht aus und bringt das Filtrat auf 1 Liter. Ein Teil der Flüssigkeit wird zur Bestimmung der Schwefelsäure und ein anderer zur Kalk- und Magnesiabestimmung benutzt. Behufs Bestimmung der Alkalien fällt man aus 100 ccm = 10 g Substanz, nachdem mit Salzsäure angesäuert und zum Sieden erhitzt ist, die Schwefelsäure mit Bariumchlorid in einem 500-ccm-Kolben vollständig aus. Von der bis zur Marke aufgefüllten Flüssigkeit werden 50 ccm = 1 g zur Trockne verdampft, um die Salzsäure zu entfernen, und darauf wird das Chlormagnesium durch Glühen mit Oxalsäure zerlegt. Nach dem Glühen befeuchtet man den Rückstand mit wenig Ammoniumcarbonat, um den gebildeten Ätzkalk in Calciumcarbonat überzuführen. Die von Kalk und Magnesia vollständig befreiten Chloralkalien werden gewogen. Das in ihnen enthaltene Chlorkalium wird mit Überchlorsäure bestimmt. Nach Abzug dieser Menge von den Gesamtchloralkalien ergibt sich der Gehalt an Chlornatrium. Der Gehalt an Chlormagnesium wird, wie bereits beschrieben, bestimmt.

Die Berechnung der Salze wird in der Weise ausgeführt, daß von dem Gesamt-Magnesiumgehalt der dem Chlormagnesiumgehalt entsprechende in Abzug gebracht wird. Der Rest wird als Magnesiumsulfat berechnet. Der etwa verbleibende Überschuß an Schwefelsäure wird nach Abzug der an Calcium gebundenen Menge als  $K_2SO_4$  angegeben. Letzteres (als  $K_2O$  umgerechnet) vom Kaligehalt abgezogen, ergibt den Gehalt an KCl. Chlornatrium wird, wenn nicht direkt bestimmt, aus der Differenz bestimmt.

Auch der Wassergehalt der Rohsalze kann zu ihrer Unterscheidung mit herangezogen werden. So enthält z. B. das Hartsalz bis 5 Proz., der Kainit etwa 12 Proz. und der Carnallit bis 26 Proz. Wasser.

**Bestimmung des Natriumchlorids im Chlorkalium.** 12,5 g Chlorkalium werden in einem 250-ccm-Kolben mit 25 ccm Wasser, die etwa 90 mg Kaliumcarbonat gelöst enthalten, kochend gelöst. Der heißen Lösung wird unter Umschwenken absoluter

Alkohol zugesetzt, bis zur Marke aufgefüllt und etwa eine Minute tüchtig geschüttelt. Von dem filtrierten Inhalt werden 100 ccm (5 g Salz) nach Zusatz von einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure (zur Neutralisation des gelösten Kaliumcarbonats) in einer tarierten Platinschale zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird schwach geglüht und gewogen. In diesem Gemisch von Chlorkalium und Chlornatrium wird entweder das Chlorkalium wie oben mittels Platinchlorid oder Überchlorsäure bestimmt und aus der Differenz das Chlornatrium berechnet, oder durch Titration mit n/10 Silberlösung der Chlorgehalt festgestellt, woraus der Gehalt an Chlorkalium und Chlornatrium leicht zu berechnen ist.

## D. Die Kalimischdünger.

### Kalisuperphosphate und Kaliammoniaksuperphosphate.

20 g Substanz werden zweimal mit etwa 150 ccm Wasser ausgekocht, die Lösung wird in einen Literkolben übergespült und aufgefüllt. 200 ccm Filtrat werden in einem 400-ccm-Kolben in der Siedehitze mit Bariumchlorid gefällt. Man fügt Barytwasser bis zur alkalischen Reaktion hinzu, kühlt ab, füllt auf 400 ccm auf, schüttelt und fällt 200 ccm des Filtrats kochend mit Ammoncarbonat, füllt abermals auf 400 ccm auf und filtriert. 200 ccm = 1 g Substanz werden in einer Platinschale eingedampft, bei 130 bis 150<sup>0</sup> getrocknet und bis zur völligen Verflüchtigung der Ammonsalze schwach geglüht. Man nimmt mit heißem Wasser auf, filtriert und wäscht aus. Das Filtrat wird mit Salzsäure schwach angesäuert und mit Platinchlorid oder mit Überchlorsäure eingedampft.

### Organische Kalidünger.

10 g Substanz werden in einer Platinschale verascht, der Rückstand mit 50 ccm konzentrierter Salzsäure und einigen Tropfen Salpetersäure im 500-ccm-Kolben 30 Minuten gekocht. Nach Erkalten wird verdünnt, nach Ausfällen mit Bariumchlorid aufgefüllt und filtriert. 50 ccm Filtrat werden mit Ammoniak neutralisiert und mit Ammoncarbonat versetzt. Man läßt aufkochen, filtriert, wäscht aus, bringt die Lösung in die Platinschale, dampft ab und verjagt die Ammonsalze durch schwaches Glühen usf.

Für vielseitig zusammengesetzte Mischdünger empfiehlt sich auch die Kalibestimmungsmethode nach Finkener-Neubauer<sup>1)</sup>, bei welcher die Entfernung der Schwefelsäure mit Bariumchlorid wegfällt und metallisches Platin gewogen wird.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. analyt. Chem. **39**, 481 (1900); **46**, 311 (1907); L.V. **57**, 461 (1902).

Größere Mengen organischer Stoffe sind zuvor durch vorsichtiges Veraschen oder durch Oxydation mit Salpetersäure und Schwefelsäure nach Neumann zu zerstören.

10 g Substanz werden im 500-cm-Maßkolben mit 300 cm Wasser eine halbe Stunde lang gekocht, dann mit einem Tropfen Phenolphthalein und so viel dünner, reiner Kalkmilch versetzt, bis deutliche Rotfärbung eintritt. Man kocht noch eine Zeitlang, um möglichst viel Ammoniak auszutreiben und dadurch die Phosphorsäurefällung vollständiger zu machen. Nach dem Abkühlen wird aufgefüllt, gemischt, filtriert. Vom Filtrat werden 25 cm oder 50 cm in einer Platinschale nach schwachem Ansäuern mit Salzsäure eingedampft. Sind Nitrate zugegen, so dampft man zunächst dreimal mit etwas Salzsäure in einer Glas- oder Porzellanschale ab und spült dann erst in die Platinschale über. Man erhitzt hierin weiter über dem Pilzbrenner, zunächst sehr behutsam, dann bis zum Glühen zur Entfernung der Ammonsalze. Der Rückstand wird mit stark verdünnter Salzsäure digeriert, wenn nötig zur Abscheidung aller Kieselsäure nochmals eingedampft, zuletzt in eine Porzellanschale filtriert und ausgewaschen. Man setzt Platinchlorid zu und dampft ein. Nach dem Erkalten durchfeuchtet man die Salzmasse mit einem halben Kubikzentimeter Wasser und zerreibt sie mit einem Glasstab. Man fügt 35 cm Alkohol in drei gleichen Anteilen zu und verreibt jedesmal gründlich. Nach einhalbstündigem Stehenlassen filtriert man durch einen Neubauer-Platinschwammtiegel und wäscht mit Alkohol aus. Man trocknet den Tiegel, setzt einen durchlochten Porzellandeckel nebst Porzellanrohr auf und reduziert die Platinsalze durch Einleiten von Leuchtgas. Der Tiegel wird dabei anfangs mit winziger Flamme, später stärker bis zur kaum sichtbaren Rotglut erhitzt. Nach 20 Minuten stellt man das Gas ab, läßt den Tiegel erkalten und durchfeuchtet seinen Inhalt mit kaltem Wasser. Man saugt dann 15mal heißes Wasser durch, um die leichtlöslichen Salze auszuwaschen. Um die schwerlöslichen (Gips) zu entfernen, setzt man alsdann den Tiegel auf eine halbe Stunde in heiße, 15- bis 20proz. Salpetersäure bis zur halben Höhe ein. Es folgt Absaugen und gründliches Auswaschen mit heißem Wasser. Der getrocknete Tiegel wird anhaltend geglüht und nach dem Erkalten gewogen. Der empirisch ermittelte Faktor von Platin auf Kaliumoxyd ist 0,48083.

## VIII. Kalkdüngemittel.

### Probenahme.

Bei gebranntem Kalk in Stücken geschieht sie in der Art, daß eine größere Anzahl von Brocken von verschiedenen Stellen des Haufens zu haselnußgroßen Stücken zerschlagen, daß aus der sorgfältig gemischten Probe eine Durchschnittsprobe von mindestens 500 g

genommen und in eine trockene Flasche gefüllt und dicht verschlossen wird. Bei den übrigen Kalkdüngemitteln in gemahlener Form erfolgt die Probenahme nach den für Düngemittel geltenden Vorschriften. Da Kalkdüngemittel, die Ätzkalk enthalten, namentlich in gemahlener Form, während des Transportes Wasser und Kohlensäure aufnehmen, ist bei solchen die Probe bei loser Verladung nach Entfernung der oberen Schicht der Ladung, bei Verladung in Säcken aus der Mitte der Säcke zu entnehmen. Die Verpackung der Proben hat bei gebranntem Kalk und gelöschtem Kalk in dichtverschlossenen Flaschen, nicht in Büchsen, zu erfolgen.

### Vorbereitung der Proben im Laboratorium.

Die Proben müssen schnell so weit zerkleinert werden, daß sie ein Millimetersieb passieren. Aus dem Durchgesiebten wird eine kleinere Probe so schnell wie möglich durch ein Thomasmehlsieb getrieben und gleich zur Analyse verwendet.

### Untersuchung.

Als wertbestimmend für die Kalkdüngemittel ist in allen Fällen nur ihr Gehalt an Kalk oder Magnesia in basisch wirkender Form zu betrachten. (Oxyd, Oxydhydrat, Carbonat und leicht zersetzliches Silikat, aber nicht die Verbindungen der genannten Basen mit anderen Säuren, Kalksulfat und schwer zersetzliches Magnesia- und Kalksilikat.)

Bei Kalkdüngemitteln mit geringem Gehalt an Magnesia (bis 5 Proz.) kann der Gehalt an basisch wirkenden Stoffen wie folgt ermittelt werden:

α) 0,25 g werden mit etwa 200 ccm erwärmten Wassers aufgeschüttelt, mit 25 ccm oder 50 ccm titrierter  $n/5$  Schwefelsäure versetzt, die Kohlensäure durch Kochen entfernt und die überschüssige Säure durch Natronlauge oder Barythydrat unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator ermittelt. Die Gehaltsberechnung wird, ohne Rücksicht auf die vorhandene Menge Magnesia, auf Calciumoxyd ausgeführt. Da Schwierigkeiten bei der Probenahme in gewissem Umfange vorhanden sind, die leicht zu Differenzen führen können, ist ein Gehaltsspielraum bis zu 5 Proz. zulässig.

Die Titration mit Salzsäure nach Förster hat gewisse Vorzüge. 5 bis 10 g Substanz werden im 500-ccm-Kolben mit 250 ccm  $n$  Salzsäure eine halbe Stunde erwärmt. Vom Filtrat werden 100 ccm = 1 bzw. 2 g Substanz in einem 200-ccm-Maßkolben nach Zugabe von Phenolphthalein mit  $n/2$  Natronlauge titriert. Die noch schwach saure Flüssigkeit wird zur Entfernung der Kohlensäure aufgeköcht und die Titration fortgesetzt. Erfolgt bei Annäherung des Neutralitätspunktes keine störende Ausscheidung von Eisenhydroxyd, so titriert man zu Ende. Bei unreinen Kalken aber stört die Trübung. Man notiert sich die bisher verbrauchte Laugenmenge, setzt aus-

gekochtes Wasser bis zur Marke zu, mischt und filtriert. Mit 100 ccm Filtrat vollendet man die Titration. Die nun verbrauchte Laugenmenge ist zu verdoppeln und der ersten Laugenmenge hinzuzufügen.

β) Eine einfache Bestimmung des freien Calciumoxyds und Calciumcarbonats in gebranntem Kalk ist die folgende: 100 g eines möglichst gut gezogenen Durchschnittsmusters werden nach dem Löschen in einen Halbliterkolben gebracht und zur Marke aufgefüllt. 100 ccm dieses dünnen Breies läßt man in einen Halbliterkolben fließen, füllt auf und nimmt von dem gut geschüttelten Inhalt 25 ccm (= 1 g Ätzkalk) zur Untersuchung. Eine Probe wird mit Normal-salzsäure aufgelöst und mit Normalnatronlauge mit Methylorange als Indikator zurücktitriert. Die Differenz ergibt den Gehalt an  $\text{CaO} + \text{CaCO}_3$ . Eine zweite Probe wird mit Normaloxalsäure (Phenolphthalein als Indikator) titriert. Die verbrauchten Kubikzentimeter geben den Gehalt an  $\text{CaO}$ , da die Oxalsäure das  $\text{CaCO}_3$  nicht angreift.

Bei Graukalken ist außerdem eine Bestimmung des Gehalts an Magnesia auszuführen und auf Grund derselben der Gehalt an Kalk in basisch wirkender Form zu berechnen.

Bei Kalk- und Tonmergeln mit geringem Gehalt an Magnesia (bis 5 Proz.  $\text{MgO}$ ) wird der Gehalt an wirksamen Bestandteilen durch Bestimmung der Kohlensäure und Umrechnung derselben auf kohlen-sauren Kalk oder nach der unter α) angegebenen Methode ermittelt. Bei dolomitischen Mergeln ist außerdem eine Bestimmung der Magnesia auszuführen und der Gehalt an solcher als Carbonat in Rechnung zu ziehen.

Bei Gemischen von Kalkdüngemitteln verschiedener Art (Ätzkalk, gelöschter Kalk mit Mergel) wird der Gehalt an basisch wirkenden Stoffen nach α) durch Titration bestimmt.

### Gesamtanalyse.

#### *Feuchtigkeit und chemisch gebundenes Wasser.*

Zur Bestimmung der Feuchtigkeit werden 10 g drei Stunden bei  $100^\circ$  getrocknet. Zur Bestimmung des hydratischen Wassers wird durch Glühen von 1 bis 2 g Substanz in einem Verbrennungsrohr, durch welches ein trockener Luftstrom geleitet wird, das Wasser in einem gewogenen Chlorcalciumrohr aufgefangen, oder man glüht 1 g Substanz im tarierten Platintiegel (mit Deckel) fünf Minuten im Gebläse. Der Gewichtsverlust setzt sich aus Wasser, organischer Substanz und Kohlensäure zusammen. Der Rest nach Abzug der durch Analyse gefundenen Menge Kohlensäure gilt als Gesamtwasser.

#### *Kohlensäure.*

Die Substanz wird mit Salzsäure bis nahe zum Sieden erhitzt und die entwickelte Kohlensäure nach dem Durchleiten durch Schwefelsäure, Chlorcalcium und Kupfervitriolbimsstein in eine mit Natronkalk gefüllte U-Röhre geleitet. Die Gewichtszunahme dieser Röhre ist  $\text{CO}_2$ .

Genügend genau für die Praxis ist die einfachere Art der Kohlensäurebestimmung durch Ermittlung des Gewichtsverlustes im Geisslerschen oder einem ähnlichen Apparat oder durch Messung des Kohlensäurevolumens.

*Unlösliches, Kieselsäure, Eisenoxyd und Tonerde,  
Kalk und Magnesia.*

Man kocht 5 g Substanz mit Salzsäure und dampft die Lösung in einer Schale zur Trockne. Man nimmt mit Salzsäure und heißem Wasser auf und filtriert. Der ausgewaschene und geglühte Niederschlag besteht aus Gangart und Kieselsäure. Das Filtrat bringt man auf 250 ccm. 25 ccm desselben versetzt man mit kohlenstofffreiem Ammoniak in geringem Überschuß, erwärmt einige Zeit und filtriert. Der Niederschlag wird in Salzsäure gelöst und nochmals mit Ammoniak gefällt. Die vereinigten Filtrate werden mit Essigsäure angesäuert, bis fast zum Sieden erhitzt und mit überschüssiger Ammonoxalatlösung gefällt. Man filtriert den oxalsauren Kalk nach 24stündigem Stehen, wäscht mit heißem Wasser aus, glüht, zuletzt stark und wägt als Calciumoxyd. Das Glühen ist bis zur Gewichtskonstanz zu wiederholen.

Das Filtrat wird auf etwa 50 ccm eingedampft, mit Ammoniak stark alkalisch gemacht und die Magnesia mit phosphorsaurem Natron gefällt. Nach 12stündigem Stehen wird filtriert, mit 2½proz. Ammoniak ausgewaschen, geglüht und als  $Mg_2P_2O_7$  gewogen. Enthält die Substanz geringe Mengen Phosphorsäure, so fällt sie mit dem durch Ammoniak erzeugten Niederschlag von Eisen- und Aluminiumhydroxyd aus.

## IX. Sonstige bei der Düngerfabrikation in Betracht kommende Bestimmungen.

### 1. Kalk und Magnesia.

a) Die Bestimmung des Kalk- und Magnesiagehaltes der Rohphosphate kann gleichzeitig mit der Bestimmung des Eisenoxyds und der Tonerde nach Glaser erfolgen. Siehe IX, S. 39.

b) Soll der Kalk als Oxalat gefällt werden, so fügt man zur kieselsäurefreien Lösung des Rohphosphates etwas überschüssiges Eisenchlorid, neutralisiert durch tropfenweisen Zusatz einer Natriumcarbonatlösung und fällt aus der kochenden Lösung die Sesquioxyde nebst aller Phosphorsäure durch Zugabe von Ammoniumacetat. Im Filtrat wird der Kalk mit Ammoniumoxalat gefällt. Ist Mangan vorhanden, so ist es vor der Fällung des Kalks durch Zusatz von Brom und Ammoniak abzuscheiden.

## 2. Kohlensäure.

Die Bestimmung geschieht, wie unter Kalkdüngemitteln S. 36 angegeben.

## 3. Schwefelsäure.

a) Zur Bestimmung der Schwefelsäure in Phosphaten oder Superphosphaten wird die heiße salzsaure Lösung durch Chlorbarium gefällt, und der abfiltrierte Niederschlag von schwefelsaurem Baryt geglüht und gewogen.

b) Freie Schwefelsäure im schwefelsauren Ammoniak. 12,5 g schwefelsaures Ammoniak werden im 250-ccm-Kolben gelöst, nach dem Auffüllen werden 100 ccm davon = 5 g Substanz mit Methylorange als Indikator titriert und der Befund als  $\text{H}_2\text{SO}_4$  berechnet.

## 4. Kieselsäure bzw. Silikate.

Man dampft 1 g der feinstgepulverten Substanz mit 10 ccm konzentrierter Salzsäure zur Trockne und wiederholt diese Operation mit 5 ccm Säure noch zweimal. Darauf wird mit wenig Salzsäure und heißem Wasser aufgenommen, filtriert und ausgewaschen. Der gut geglühte Rückstand wird als  $\text{SiO}_2$  angenommen. Ein Aufschließen der Substanz durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron würde nötig sein, wenn sich ausnahmsweise das Phosphat in Salzsäure nicht vollständig lösen sollte.

- a) Bestimmung der Gesamt- $\text{SiO}_2$  (Quarz- und Silikat- $\text{SiO}_2$ ) bei Gegenwart von Fluor nach Berzelius<sup>1)</sup>-Seemann<sup>2)</sup>.

Man schmilzt 1 g staubfeines Phosphat mit 5 Tln.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  etwa 5 Stunden bei starker Rotglühhitze, weicht die Masse mit Wasser auf und kocht, bis sie zerfließen ist. Dann wird abfiltriert und das Filter zuerst mit kochendem Wasser, darauf mit einer wässrigen Lösung von  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  ausgewaschen. Man hat in Lösung alles Fluor als  $\text{NaFl}$ , ferner  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  und Tonerdenatron. Man versetzt dieselbe nach erfolgter Neutralisation mit  $\text{HCl}$  unter Anwendung eines Indikators mit einer gesättigten Quecksilberoxydammoncarbonatlösung, und zwar in einer solchen Menge, daß auf 0,2 g zu fällende  $\text{SiO}_2$  etwa 100 ccm Quecksilberlösung zugesetzt werden. Nach vollzogener Fällung wird die Lösung samt dem Niederschlag auf dem Wasserbade vollständig zur Trockne eingedampft, der Trockenrückstand mit Wasser aufgenommen und das Unlösliche abfiltriert. Das schwach alkalische Filtrat wird wieder mit  $\text{HCl}$  neutralisiert, mit etwa 10 bis 20 ccm Quecksilberlösung versetzt und nochmals zur Trockne eingedampft. Nach dem Ab-

<sup>1)</sup> Fresenius, Quant. Analyse 1, 648.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. analyt. Chem. 44, 343 (1905).

filtrieren und Auswaschen werden die beiden so erhaltenen Niederschläge von  $\text{SiO}_2$  vereinigt, getrocknet, in einem Platintiegel erhitzt und schließlich auf dem Gebläse bis zum konstanten Gewicht geglüht.

Dieses Verfahren eignet sich vortrefflich zur Trennung der  $\text{SiO}_2$  von Fluor, da es nach der Abscheidung der  $\text{SiO}_2$  eine Lösung liefert, in welcher das Fluor direkt bestimmt werden kann. Die Bestimmung des Fluors als  $\text{CaF}_2$  ist nicht empfehlenswert (siehe Bestimmung nach Fresenius-Offermann).

#### b) Trennung von Quarz- und Silikat- $\text{SiO}_2$ .

Die abgeschiedene Silikat- $\text{SiO}_2$  ist amorph und als solche in 5proz. Natriumcarbonatlösung löslich. Man erwärmt 15 Minuten damit im Wasserbade und scheidet aus dieser Lösung die Kieselsäure wieder ab.

### 5. Eisenoxyd und Tonerde.

#### *Methode Eugen Glaser<sup>1)</sup>, verbessert von R. Jones<sup>2)</sup>.*

10 g Substanz werden mit 50 ccm Salzsäure gelöst und zu 500 ccm aufgefüllt. 50 ccm dieser Lösung = 1 g Substanz werden in einem Becherglase zur Hälfte eingedampft, noch heiß mit 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt, umgerührt, abgekühlt, 150 ccm absoluter Alkohol zugesetzt und nochmals gemischt. Nach 3 Stunden wird der schwefelsaure Kalk auf einem Filter gesammelt und mit absolutem Alkohol ausgewaschen. Filtriert wird in einen Erlenmeyerkolben von 400 bis 500 ccm Inhalt. Das Auswaschen ist beendet, wenn die letzten zehn Tropfen, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, durch einen Tropfen Methylorange nicht mehr gerötet werden. Eine Wasserluftpumpe leistet beim Auswaschen gute Dienste. Von dem Inhalt des Kolbens wird der Alkohol abdestilliert. Der Destillationsrückstand wird in ein Becherglas gespült, bei Anwesenheit von organischen Substanzen mit Bromsalzsäure oxydiert, mit Ammoniak schwach übersättigt und darauf erhitzt, bis alles überschüssige Ammoniak verjagt ist. Das letztere ist wesentlich, da sich sonst dem Eisenphosphatniederschlage Magnesia beimischt. Der Niederschlag wird filtriert; die am Glase haftenden Reste bringt man mittels Wischers und kalten Wassers auf das Filter. Man wäscht viermal mit kochendem Wasser aus, welches mit der umgekehrten Spritzflasche aufgegossen wird, um den Niederschlag nicht aufzurühren, bis zum Verschwinden der  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Reaktion im Waschwasser. Auf diese Weise erhält man stets klare Filtrate. Wer noch sicherer gehen will, kann nach dem Vorschlage von Fresenius dem Waschwasser etwas salpetersaures Ammoniak zusetzen, welches selbstverständlich nicht sauer sein darf. Der Niederschlag von  $\text{FePO}_4$  und  $\text{AlPO}_4$  wird geglüht und gewogen.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, S. 636.

<sup>2)</sup> Ebendasselbst 1891, S. 3; Zeitschr. f. analyt. Chem. **30**, 742 (1891).

Da es wichtig ist, die Quantitäten von Eisenoxyd und Tonerde gesondert zu wissen, so empfiehlt es sich, das Eisen in gesonderter Probe nochmals frisch zu fällen, nach dem Abfiltrieren und Auswaschen wieder zu lösen, zu reduzieren und dann mit  $n/20$  Chamäleonlösung zu titrieren. Das Ergebnis rechnet man auf phosphorsaures Eisenoxyd um und zieht es von der bei der Bestimmung erhaltenen Gesamtmenge der phosphorsauren Sesquioxyde ab, worauf rechnerisch die Oxyde aus ihren phosphorsauren Verbindungen festgestellt werden.

Man kann auch das geglühte und gewogene Eisen-Aluminiumphosphat in Salzsäure lösen und das Eisen darin jodometrisch bestimmen.

Die ursprüngliche Glasersche Methode gibt annähernd genaue Ergebnisse und ist in 2 Stunden bequem auszuführen.

5 g Phosphat werden im 500-cm-Kolben mit 25 cm Salpetersäure<sup>1)</sup> von 1,2 spez. Gew. und  $12\frac{1}{2}$  cm Salzsäure von 1,12 spez. Gew. gekocht. Nach dem Erkalten wird aufgefüllt und 100 cm = 1 g Substanz im  $\frac{1}{4}$ -Liter-Kolben mit 10 cm konzentrierter Schwefelsäure (1,84 spez. Gew.) versetzt, mit 95proz. Alkohol aufgefüllt und erkalten gelassen. Vom Filtrat werden 100 cm = 0,4 g in eine Porzellanschale gebracht und der Alkohol verdampft, dann in ein Becherglas gespült, verdünnt und zum Kochen erhitzt. Mit Ammoniak gefällt, nach dem Absetzen filtriert und warm ausgewaschen. Das Gewicht des geglühten Niederschlages wird zur Hälfte als Eisenoxyd und Tonerde in Rechnung gebracht. Bei Phosphaten, die neben wenig Phosphorsäure viel Eisenoxyd und Tonerde enthalten, setze man der Lösung vor dem Füllen mit Ammoniak etwas phosphorsaures Natron in Lösung zu (etwa 10 cm 1:10).

In Streitfällen müssen die Jones'schen Verbesserungen beachtet werden (siehe oben).

Die Methode gestattet ferner eine Bestimmung des Kalks und der Magnesia. Will man den schwefelsauren Kalk wägen, so bringt man ihn noch feucht in eine Platinschale, legt das Filter darauf, brennt den Spiritus weg und glüht bei mäßiger Flamme bis zu konstantem Gewicht. Die Magnesia wird in dem Filtrate des Eisen- und Tonerdeniederschlages bestimmt.

## 6. Mangan.

### Herstellung der Lösungen.

Etwa 7 g reiner Eisendraht werden in Salzsäure gelöst, mit chlorsaurem Kali oxydiert und nach Entfernung des Chlors durch Kochen auf 1 Liter aufgefüllt.

<sup>1)</sup> Für die amerikanischen Phosphate ist als Lösungsmittel nur Salzsäure vereinbart, da sie zuweilen Pyrit enthalten, der als unschädlich für die Superphosphatfabrikation gilt.

Etwa 6 g Kaliumpermanganat werden in 1 Liter Wasser aufgelöst, und der Titer wird auf Eisen eingestellt durch Lösen eines abgewogenen Eisendrahtes, etwa 0,5 g entsprechend 0,498 g Fe, in verdünnter Schwefelsäure und durch Titration der verdünnten Lösung bis zur Rosafärbung.

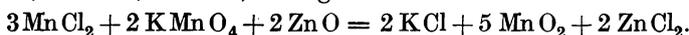
Sehr zu empfehlen für die Titerstellung der Kaliumpermanganatlösung ist das Mohrsche Salz,  $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4, 6 \text{ aq.}$ , das sich durch große Luftbeständigkeit auszeichnet und völlig rein zu erhalten ist. Sein Eisengehalt beträgt 14,24 Proz. Fe.

#### Ausführung der Analyse.

10 g Phosphat werden unter Zusatz von chlorsaurem Kali mit Salzsäure erhitzt und nach Entfernung des Chlors durch Kochen auf 1 Liter aufgefüllt. 200 ccm der durch Schütteln gemischten nicht filtrierten Lösung werden in einem Erlenmeyerkolben von etwa 800 ccm Inhalt zur Bindung der Phosphorsäure an Eisen mit 100 ccm obiger Eisenlösung versetzt und bis zum Kochen erhitzt; darauf wird so lange Zinkoxyd hinzugefügt, bis ein Tropfen der Lösung durch einen Tropfen Rhodankalium nicht mehr gerötet wird. Die heiße Lösung wird alsdann nach Volhard-Wolff so lange unter häufigem Schwenken mit Kaliumpermanganat titriert, bis die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit rosa gefärbt ist. Man beobachtet nach jedem Zusatze der Kaliumpermanganatlösung die nach kurzer Zeit entstehende klare obere Schicht bei durchfallendem Lichte.

Da die Eisenlösung und das Zinkoxyd geringe Mengen Kaliumpermanganat reduzieren, so ist vorher ein blinder Versuch anzustellen und die hierbei verbrauchte Menge Kaliumpermanganat in Abzug zu bringen.

Beispiel: 1 ccm Kaliumpermanganat entspreche 0,0106 g Fe oder  $0,0106 \times 0,2951 = 0,00313 \text{ g Mn.}$



Zum blinden Versuch wurde verbraucht 1 ccm Permanganatlösung, zur Bestimmung 6 ccm, demnach enthalten 200 ccm Phosphatlösung = 2 g Substanz  $(6 - 1) \times 0,00313$  oder 0,0156 g Mn, mithin 100 g 0,78 g Mn.

Empfehlenswert ist eine qualitative Vorprüfung durch Schmelzen von etwa 2 g gebeuteltem Phosphatmehl mit dem Zehnfachen eines Gemenges gleicher Teile Soda und Salpeter. Die durch  $\text{Na}_2\text{MnO}_4$  hervorgerufene blaugrüne Schmelze zeigt Mn an, das man weiter dadurch nachweisen kann, daß man die Schmelze mit Wasser auslaugt und die Lösung mit  $\text{PbO}_2$  oder  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  und 2 bis 3 ccm  $\text{HNO}_3$  erhitzt, wodurch eine purpurrote Lösung von  $\text{HMnO}_4$  entsteht.

#### 7. Chlor.

Die salpetersaure Lösung des Phosphates wird mit salpetersaurem Silber versetzt, solange ein Niederschlag entsteht und das ausgefällte Chlorsilber filtriert, gegläht und gewogen.

## 8. Jod.

50 g Phosphat werden mit einem Überschuß konzentrierter Schwefelsäure versetzt und unter Durchleitung eines Luftstromes auf etwa 200° erhitzt. Die entweichenden Gase leitet man in verdünnte Natronlauge. Das gebildete Jodnatrium wird durch Erhitzen mit einer Lösung von Kaliumpermanganat zu jodsaurem Natrium oxydiert. Nun versetzt man die angesäuerte Lösung von jodsaurem Natrium mit Jodkalium, wodurch Jod frei wird. Das freie Jod titriert man mit einer n/10 Lösung von unterschwefligsaurem Natron. Nach der Gleichung  $\text{HJO}_3 + 5 \text{HJ} = 6 \text{J} + 3 \text{H}_2\text{O}$  ist ein Sechstel des abgeschiedenen Jods in Rechnung zu stellen.

## 9. Fluor und Kieselfluorverbindungen.

### a) Bestimmung des Fluors in Rohphosphaten.

#### *Methode Fresenius-Offermann*<sup>1)</sup>.

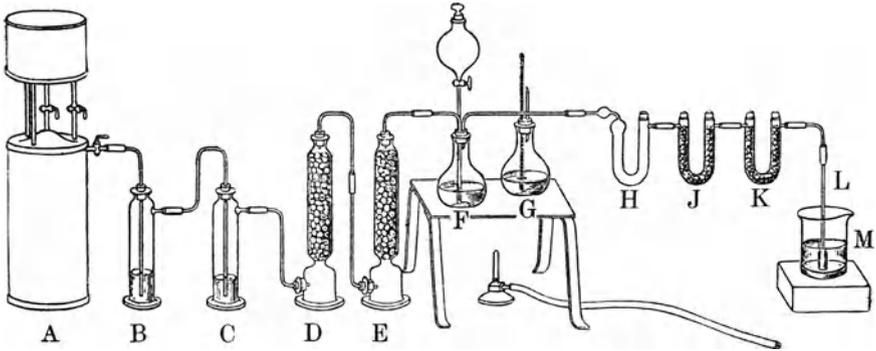
Sie beruht auf der Umwandlung des Fluors in Fluorsilicium durch Zersetzen der Fluorverbindungen mit konzentrierter Schwefelsäure bei Gegenwart von Kieselsäure. Das Fluorsilicium wird in Wasser geleitet und die gebildete Kieselflußsäure durch Normallauge titrimetrisch bestimmt. Das zu analysierende Material muß für die Fluorbestimmung durch Entfernen der vorhandenen Kohlensäure und vollständiges Trocknen der fein gepulverten Substanz vorbereitet werden. Die zur Zersetzung zu verwendende Schwefelsäure muß möglichst reines Monohydrat sein. Es ist zweckmäßig, die chemisch reine Säure von 1,84 spez. Gew. vor dem Gebrauch in einem kleinen Becherglase auf zwei Drittel ihres Volumens abzuräumen und sie dann in einem leeren, völlig trockenen Exsiccator erkalten zu lassen. Um alles Wasser zu binden, hat sich außerdem ein Zusatz von entwässertem weißen Kupfersulfat zu dem Gemisch bewährt. Als Kieselsäurezusatz ist fein zerriebenes, ausgeglühtes Feldspatpulver geeignet. Auch mit ausgeglühtem Quarzpulver werden richtige Ergebnisse gefunden, wenn man den Aufschluß genügend lange vor sich gehen läßt und das Zersetzungsgefäß häufig umschüttelt. Ein zu großer Überschuß von Kieselsäure ist zu vermeiden; auf 0,4 g  $\text{CaF}_2$  sind etwa 0,6 g Feldspat zu nehmen.

Der zu benutzende Apparat ist auf folgender Seite abgebildet.

Aus einem Gasometer *A* wird Luft durch die Waschflasche *B* geführt, in welcher sich eine alkalische Lösung von Kaliumpermanganat befindet (hierdurch werden die in der Luft befindlichen organischen Verunreinigungen zerstört), die Luft geht dann durch die Waschflasche *C*, welche konzentrierte Schwefelsäure enthält, die

<sup>1)</sup> Fresenius, Quant. Analyse 1, 431; Zeitschr. f. angew. Chem. 3, 615 (1890); Drawe, Zeitschr. f. angew. Chem. 2, 1371 (1912).

folgende Absorptionsflasche *D* enthält gekörnten Natronkalk und Absorptionsflasche *E* enthält geschmolzenes Chlorcalcium in Stücken. Alle diese Apparate nehme man möglichst groß, damit sie für eine Anzahl Fluorbestimmungen ausreichen. Der Kolben *F*, 300 bis 400 ccm fassend, dient zur Zersetzung der fluorhaltigen Substanz. Er ist mit einem dreimal durchbohrten Gummistöpsel verschlossen, in welchem sich ein Scheidetrichter mit langem Glasrohre und zwei rechtwinklig gebogene Glasröhren befinden. Durch die längere Röhre läßt man den trockenen Luftstrom eintreten, durch die kürzere Röhre entweicht das Gemisch von Luft und Fluorsilicium. Der Kolben *G* ist nicht in Verbindung mit dem Apparate, er enthält ebensoviel konzentrierte Schwefelsäure, wie man späterhin in den Kolben *F* einfließen läßt, es taucht ein Thermometer in denselben ein und es ist dieser Kolben lediglich zur Bestimmung und Innehaltung der geeigneten Zersetzungstemperatur aufgestellt. Beide Kolben, *F* und *G*,



Apparat zur Bestimmung von Fluor in Phosphaten.

stehen auf einer Eisenplatte so, daß die Erhitzung beider gleichmäßig erfolgt. Das U-förmige leere trockene Rohr *H* ist mit der Zersetzungsflasche *F* verbunden, dann folgt *J* mit frischgeschmolzenem, nicht alkalisch reagierendem Chlorcalcium; aus *J* treten die Gase in das Rohr *K*, welches entwässerten Kupfervitriol-Bimsstein enthält (in *J* und *K* werden etwa mitgerissene Spuren von Schwefelsäure und Salzsäure zurückgehalten), von *K* gelangt das trockene Fluorsilicium mit dem Luftstrom durch das Rohr *L* in das Glasgefäß *M*. Es ist anzuraten, als Rohr *L* eine in der Mitte durchgeschnittene Pipette von 15 bis 20 ccm zu benutzen, die in einem Stativ eingeklemmt ist. Als Vorlage nimmt man in *M* 100 bis 200 ccm destilliertes Wasser.

Damit auch bei der nicht beabsichtigten, aber trotzdem häufig eintretenden stoßweisen Entweichung der fluorsiliciumhaltigen Luft kein Verlust an Fluorsilicium eintritt, kann man dem Wasser in *M* einige Tropfen einer filtrierten und nötigenfalls genau neutralisierten Abkochung von Quillayarinde zufügen. Für 100 ccm vorgelegtes Wasser wird man zwischen 12 und 16 Tropfen der Abkochung von

1 g Seifenwurzel in 100 ccm Wasser bedürfen. Es bildet sich dann beim Durchleiten von Luft auf der Oberfläche des in *M* befindlichen Wassers eine leichte Schaumdecke und selbst große Luftblasen geben ihren ganzen Gehalt an Fluorsilicium an die Wassermenge in *M* ab, ehe sie zerplatzen.

Anstatt die Gase durch den Apparat hindurchzudrücken, kann man sie bei Wahl eines passenden Absorptionsgefäßes auch hindurchsaugen.

Das Ende der etwa 2 Stunden Zeit beanspruchenden Reaktion erkennt man am sichersten, wenn man schon während der Ausführung der Analyse die Titration in dem Gefäße *M* mit n/4 Lauge und Phenolphthalein als Indikator beginnt und so lange fortsetzt, bis längere Zeit kein Farbumschlag mehr eintritt.

5 g fein zerriebenes Phosphat werden mit 20 ccm 20proz. Essigsäure in einer Platinschale auf dem Wasserbade zur Entfernung der Kohlensäure zur Trockne eingedampft, hierauf schwach geglüht, um auch die Feuchtigkeit und die organische Substanz zu entfernen. Den Glührückstand mischt man mit etwa 0,6 bis 1 g reinem geglühten Feldspatpulver, 5 g entwässertem weißen Kupfervitriol und bringt die Mischung in den Entwicklungskolben.

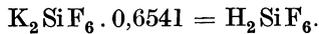
Man läßt dann einen Luftstrom durch den Apparat gehen und läßt aus dem Scheidetrichter 50 bis 60 ccm kalte konzentrierte Schwefelsäure in den Kolben *F* einfließen. Man erhitzt dann langsam auf 200° und hält diese Temperatur, bis die Zersetzung beendet ist, was bei sorgfältiger Ausführung mindestens 2 bis 3 Stunden in Anspruch nimmt. Vor der Ausführung der Analyse macht man eine blinde Bestimmung und bringt, wenn nötig, eine Korrektur an. Man titriert heiß mit n/4 Lauge und mit Phenolphthalein als Indikator.



$$1 \text{ ccm n/4 Lauge} = 0,00475 \text{ g Fluor.}$$

#### b) Kieselflußsäure.

1. Gewichtsanalytisch. Man bringt 20 g auf 1 Liter und fällt 50 ccm = 1 g mit einer konzentrierten Kaliumchloridlösung. Man setzt so viel absoluten Alkohol zu, wie Flüssigkeit vorhanden war. Man rührt den Niederschlag aus, filtriert durch ein getrocknetes und gewogenes Filter, wäscht mit einer Mischung gleicher Teile Alkohol und Wasser aus, trocknet bei 100° und wägt das Kieselfluorkalium.



2. Titrimetrisch. Man wägt 20 g Säure ab, spült sie mit Wasser in einen Literkolben, füllt mit Wasser auf und mischt gut durch. 50 ccm = 1 g werden nach Zusatz von 25 ccm neutraler n/4 Calciumchloridlösung unter Verwendung von Methylorange kalt titriert.

$$1 \text{ ccm n/4 Lauge} = 0,006 \text{ g H}_2\text{SiF}_6^1).$$

Auf einen Gehalt an Fluorwasserstoff prüft man mit Bleinitrat.

<sup>1)</sup> Schucht, Die Fabrikation des Superphosphats, 3. Aufl., S. 321.

## c) Kieselfluornatrium.

a) Gewichtsanalytisch. Vergleiche Bestimmung der Kieselflußsäure.

b) Titrimetrisch. 3 g des fein gepulverten Kieselfluornatriums werden in etwa 400 ccm Wasser in einem  $\frac{1}{2}$ -Liter-Kolben in der Siedehitze gelöst und sofort auf etwa 500 ccm, nach dem Erkalten auf genau 500 ccm aufgefüllt.

100 ccm = 0,6 g Substanz werden in einem Becherglase bis zum Sieden erhitzt und unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator bis zur eben sichtbaren schwachen Rötung mit n/4 Natronlauge titriert.

1 ccm n/4 Lauge = 0,01175 g  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  = 1,9583 Proz.

Die zur Titration benutzte n/4 Natronlauge muß möglichst kohlenstofffrei sein. Das zur Analyse zu verwendende Kieselfluornatrium muß fein gepulvert sein.

Bestimmung der freien Säure. Man befeuchtet in einer Porzellanschale 3 g Substanz mit Methylorange und titriert direkt mit n/4 Lauge bis zum Farbenumschlag unter Umrühren mit einem Glasstabe.

Bestimmung der Feuchtigkeit. 5 bis 10 g Substanz werden im Trockenschrank bei 100° C bis zu konstantem Gewicht getrocknet. Etwa vorher durch Titration ermittelte freie Säure wird von dem gefundenen Feuchtigkeitsgehalt in Abzug gebracht.

Bestimmung des Unlöslichen. 2 g Substanz werden durch Kochen mit 200 ccm Wasser gelöst. Das Unlösliche wird auf gewogenem Filter oder im Neubauertiegel gesammelt und bei 100° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

## 10. Schwefel.

*Methode Lunge-Hintz-Weber.*

(Angenommen vom VI. Internationalen Kongreß für angewandte Chemie zu Rom 1906.)

a) Bestimmung des Schwefels in Pyriten<sup>1)</sup>. Man übergießt 0,5 g des im Achatmörser feinst gepulverten und bei 100° getrockneten Schwefelkieses vorsichtig im kleinen Erlenmeyer mit etwa 10 ccm einer Mischung von 3 Tln. Salpetersäure von 1,42 spez. Gew. und 1 Tl. Salzsäure von 1,17 spez. Gew., läßt die Einwirkung anfangs in der Kälte vor sich gehen und den Aufschluß zuletzt auf kochendem Wasserbade sich vollenden. Hierauf spült man die Lösung in eine Porzellanschale, verdampft auf dem Wasserbade zur Trockne, befeuchtet mit 5 ccm konzentrierter Salzsäure und dampft nochmals ein. Den Abdampfrückstand nimmt man mit 1 ccm Salzsäure von 1,17 spez. Gew. und etwa 100 ccm heißem Wasser auf,

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. analyt. Chem. 45, 31 (1906).

filtriert durch ein kleines Filter und wäscht den ungelöst bleibenden Rückstand anfangs mit kaltem, zuletzt mit heißem Wasser aus. Man versetzt das Filtrat, das etwas über 150 ccm beträgt, in der Wärme mit 20 ccm 10proz. Ammoniak und erhitzt etwa 15 Minuten auf ungefähr 70° C, aber nicht bis zum Kochen. Der Eisenhydroxydniederschlag wird abfiltriert und mit heißem Wasser ausgewaschen, bis Filtrat und Waschwasser ein Volumen von 450 ccm erreicht haben. Filtrat und Waschwasser werden nach Zusatz von etwas Methylorange mit Salzsäure neutralisiert, mit 1 ccm Salzsäure von 1,17 spez. Gew. im Überschuß versetzt und bis zum beginnenden Sieden erhitzt. Man fällt nun die Lösung mit 24 ccm einer 10proz. Bariumchloridlösung, die man auf 100 ccm verdünnt und gleichfalls zum Sieden erhitzt hat, indem man die Bariumchloridlösung unter lebhaftem Umrühren möglichst rasch in einem Akt zugibt.

Der ausgewaschene Eisenniederschlag wird vom Filter gespritzt, in möglichst wenig Salzsäure gelöst, die Lösung in der Wärme mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag abfiltriert und ausgewaschen. Filtrat und Waschwasser werden erhitzt, bis der größte Teil des freien Ammoniaks verjagt ist, mit Salzsäure schwach angesäuert und mit etwas Chlorbariumlösung versetzt. Ergibt sich hierbei noch eine geringe Abscheidung von Bariumsulfat, so wird sie mit der Hauptmenge des Niederschlags vereinigt.

Der Bariumsulfatniederschlag wird nach mehrstündigem Stehen, wobei die Flüssigkeit sich völlig geklärt haben soll, abfiltriert, zuerst durch dreimalige Dekantation mit siedendem Wasser, dann auf dem Filter bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen.  $\text{BaSO}_4 \cdot 0,1374 = \text{S}$ .

Mit sämtlichen Reagenzien ist in der gleichen Weise wie bei der Analyse ein blinder Versuch durchzuführen und die hierbei gefundene Menge Bariumsulfat abzuziehen.

Bei dieser Arbeitsweise ist von einem Abdampfen der ammoniakalischen Flüssigkeit Abstand genommen, weil dieses immerhin die Gefahr in sich schließt, daß möglicherweise bei durch schweflige Säure oder Schwefelsäure verunreinigter Laboratoriumsluft eine Aufnahme dieser Körper und dadurch eine Beeinflussung des Resultats stattfinden könnte.

Als äußerst wichtig für die gute Übereinstimmung der Pyritanalysen hat sich das Trocknen des Kieses erwiesen, das nach Fresenius wie folgt vorgenommen wird: 30 g des in der Achatschale feingeriebenen Pyrits werden in einem flachen viereckigen Papierschiffchen von etwa  $11\frac{1}{2} \times 5$  cm Seitenlänge drei Stunden im Wassertrockenschrank oder einem anderen Trockenschrank bei 98 bis 100° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Ist der Pyrit sehr naß, so muß er vor dem Feinreiben vorgetrocknet werden.

Die zitierte Angabe bezieht sich natürlich nur auf die Vorbereitung der Probe zur Schwefelbestimmung, da die Substanz vorher fein zerrieben ist und dadurch Wasser verloren hat.

Für die Feuchtigkeitsbestimmung der Einkaufsanalyse ist eine Trocknung bei 100<sup>0</sup> C bis zur Gewichtskonstanz der ungeriebenen, nur grob zerkleinerten Substanz erforderlich.

b) Bestimmung des Schwefels in Abbränden.

1. Man mischt etwa 1 g des bei 100<sup>0</sup> C getrockneten, feinen Pulvers der Abbrände oder ausgelaugten Abbrände in einem Platintiegel mit etwa 5 g einer Mischung aus 4 Tln. Natriumcarbonat und 1 Tl. Kaliumnitrat, überdeckt das Gemenge noch mit einer Schicht der Mischung und schmilzt über einer Berzeliuschen Weingeistlampe oder über einem Bunsenbrenner, wobei man den Tiegel zur Ablenkung der schwefelhaltigen Verbrennungsgase in das kreisrunde Loch einer etwas schräg gestellten Asbestpappscheibe einhängt. Man laugt die Schmelze aus, säuert mit Salzsäure an, verjagt die Kohlensäure durch Kochen und dampft zur Trockne ein, um die Kieselsäure abzuscheiden und die Salpetersäure zu zerstören. Man dampft dann nochmals mit 5 ccm Salzsäure ein und nimmt erst dann mit 1 ccm Salzsäure und Wasser auf und filtriert. Zur Fällung werden 10 ccm einer 10proz. Bariumchloridlösung auf 100 ccm verdünnt und diese siedend heiße Lösung wird unter lebhaftem Umrühren in einem Akt möglichst rasch zu der siedend heißen Lösung zugegeben.

2. 1 g Abbrand, 3 g Natriumsuperoxyd werden gemischt, über der Gasflamme zum Sintern gebracht, wobei der Tiegelinhalt wie unter 1. beschrieben zu schützen ist. Die Schmelze wird in Wasser gelöst und in ein Becherglas abfiltriert. Das Filtrat wird bei aufgelegtem Uhrglas mit Salzsäure angesäuert und die Schwefelsäure in üblicher Weise heiß mit Bariumchlorid gefällt. Auch hier ist eine blinde Bestimmung durchzuführen, weil Natriumsuperoxyd häufig unrein ist.

3. Empfehlenswert für Fabriklaboratorien, die sehr viele Schwefelbestimmungen pro Tag zu bewältigen haben, dürfte folgende von Nickel angegebene, später von Zehetmayr<sup>1)</sup> ausgearbeitete Methode sein, die auch den Schwefel in Kiesen und Sulfaten zu bestimmen gestattet: 0,5 g der feingepulverten Substanz werden in ein einseitig geschlossenes Glasröhrchen von 60 bis 70 mm Länge und 7 bis 8 mm Weite eingewogen. Dazu gibt man die gleiche bis doppelte Menge schwefelfreies Ferrum reductum, mischt mit einem umgebogenen Platindraht gut durcheinander und überschichtet noch mit etwas Eisenpulver. Mit dem geraden Ende des Platindrahtes bohrt man durch das Gemisch einen Kanal an der Glaswand entlang, faßt das Röhrchen am oberen Ende mit einer Zange und erhitzt es kurze Zeit zur schwachen Rotglut. Man wirft es dann noch heiß, jedoch nicht glühend, in ein 200-ccm-Kölbchen, das mit 20 bis 30 ccm Wasser beschickt ist, wodurch es zum Zerspringen gebracht wird. Darauf setzt man einen doppelt durchbohrten Stopfen mit Trichterrohr und Ableitungsrohr auf. Letzteres enthält eine Vorrichtung

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. 1910, S. 1359.

zum Auffangen mitgerissener Tröpfchen und ist mit einem kurzen Kühler verbunden, dessen Ende in verdünnte Kalilauge taucht. Durch das Trichterrohr gießt man etwa 20 ccm konzentrierte Salzsäure. Ist die einsetzende Gasentwicklung langsamer geworden, so erwärmt man mit einer kleinen Flamme, die man allmählich vergrößert. Schließlich kocht man so lange, bis aller Schwefelwasserstoff übergetrieben ist. Man kann sich davon überzeugen, indem man einen Tropfen des kondensierten Wassers an einer Unterbrechung des Einleitungsrohres auffängt und mit Bleipapier prüft. Das Destillat spült man in ein Gefäß mit überschüssiger n/10 Jodlösung, die mit Essigsäure angesäuert ist, und titriert mit n/10 Thiosulfatlösung zurück. Bei der angegebenen Einwage ergibt die Zahl der verbrauchten Kubikzentimeter Jodlösung + 0,32 den Schwefelgehalt in Prozenten.

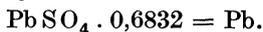
4. 2 g fein geriebene Abbrände werden mit etwa 15 g einer Mischung von 1 Tl. Soda mit 1 Tl. Kaliumchlorat in einer Platinschale nach guter Durchmischung so lange geschmolzen, bis die Sauerstoffentwicklung vollständig beendet ist. Die Schmelze wird in einem Becherglase durch heißes Wasser gelöst, nach dem Abkühlen in einen  $\frac{1}{2}$ -Liter-Kolben gespült und bis zur Marke aufgefüllt. Von dem Filtrat werden 250 ccm = 1 g Substanz in einem Becherglase unter Zusatz von Methyloorange als Indikator durch Salzsäure neutralisiert, durch zwei bis drei Tropfen Salzsäure angesäuert und durch Bariumchlorid gefällt.

Bei den Methoden 1., 2. und 4. ist für genaue Bestimmungen die Abscheidung der Kieselsäure erforderlich.

#### c) Bestimmung der Metalle im Schwefelkies.

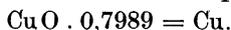
1. *Blei*. 5 g von dem getrockneten Schwefelkies werden in einem trockenen, birnenförmigen Kolben von etwa 1 Liter Inhalt mit 20 ccm konzentrierter Salzsäure übergossen. Hierauf gibt man nach und nach vorsichtig konzentrierte Salpetersäure 1,4 zu und kühlt, wenn die Reaktion zu heftig wird. Im ganzen werden etwa 50 ccm Salpetersäure zugegeben. Nach beendeter Reaktion wird der Kolben 10 Minuten mit kleiner Flamme erhitzt. Man spült in eine Porzellanschale, dampft auf dem Wasserbade zur Trockne ein, gibt 10 ccm konzentrierte Salzsäure zu, dampft wieder zur Trockne, versetzt nochmals mit 10 ccm Salzsäure und dampft wiederum zur Trockne. Den Rückstand nimmt man mit Wasser und wenig Salzsäure auf, setzt einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure zu und filtriert. Im Filtrat hiervon wird das Kupfer bestimmt. Das Filter mit  $\text{PbSO}_4$  behandelt man in einem Schälchen in der Wärme mit 25 ccm einer konzentrierten Ammoniumacetatlösung, gibt zu dem Filtrat einige Kubikzentimeter verdünnter Schwefelsäure und dampft auf dem Wasserbade so lange ab, bis der Essigsäuregeruch verschwunden ist. Man verdünnt nun mit etwas Alkohol, filtriert durch ein getrocknetes und gewogenes Filter und wäscht das Bleisulfat mit verdünntem Alkohol 1 : 2 aus. Darauf trocknet man wieder bei  $110^\circ\text{C}$  und wägt.

Man kann auch das Filtrat der Ammoniumacetatlösung mit Schwefelwasserstoff fällen. Dieser Niederschlag wird ausgewaschen, vorsichtig verascht, in wenigen Tropfen Salpetersäure gelöst, mit einigen Tropfen Schwefelsäure versetzt und das nach dem Eindampfen und vorsichtigen Glühen erhaltene Bleisulfat gewogen.



2. *Kupfer*. Das Filtrat von der Bleibestimmung wird mit etwa 10 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt und so lange Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis sich der Niederschlag zusammengeballt hat. Man filtriert sofort und wäscht mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser nach. Im Filtrat hiervon wird das Zink bestimmt.

Das Filter mit dem Schwefelkupfer wird in einer kleinen Schale mit Natriumsulfidlösung behandelt. Der wieder filtrierte und ausgewaschene Niederschlag wird vorsichtig verascht und durch Erwärmen mit konzentrierter Salpetersäure gelöst. Nach dem Verdünnen mit Wasser wird in eine kleine Schale filtriert, 2 bis 3 ccm verdünnte Schwefelsäure zugesetzt und auf dem Wasserbade eingedampft. Den Rückstand nimmt man mit etwa 100 ccm Wasser auf, gibt 7 bis 8 ccm konzentrierte Salzsäure zu und leitet Schwefelwasserstoff so lange ein, bis sich der Niederschlag gut abgeschieden hat. Man wäscht ihn mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser gut aus, glüht stark im Porzellantiegel, zuletzt auf dem Gebläse oder in der Muffel und rechnet das entstandene Kupferoxyd auf Kupfer um.

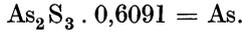


3. *Zink*. Das Filtrat von der Kupferbestimmung wird so lange gekocht, bis aller Schwefelwasserstoff entfernt ist. Es wird auf etwa 400 ccm verdünnt, mit Methylorange versetzt, mit Ammoniak neutralisiert und mit ein paar Tropfen verdünnter Schwefelsäure gerade eben schwach sauer gemacht. Hierauf wird in lebhaftem Strom unter Erwärmen Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nachdem der Niederschlag sich gut abgesetzt hat, wird er filtriert, mit Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschen, vorsichtig verascht und durch starkes Glühen im Porzellantiegel bis zur Gewichtskonstanz in Zinkoxyd übergeführt.



4. *Arsen*. 5 g des getrockneten Kieses werden in einem 500-ccm-Becherglas mit 50 ccm konzentrierter Salpetersäure übergossen, indem vorsichtig unter Köhlen die Säure nach und nach zugefügt wird. Zuletzt wird 15 Minuten über kleiner Flamme erhitzt, darauf in eine Porzellanschale gespült und auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Man setzt nun 50 ccm Schwefelsäure 1:5 zu, dampft weiter ein, gibt nochmals 50 ccm Schwefelsäure 1:5 zu und dampft auf dem Wasserbade so lange ein, bis kein Wasser mehr weggeht. Auf dem Baboblech erhitzt man dann noch so lange, bis Schwefelsäuredämpfe sich entwickeln. Man bringt den Inhalt der Schale mit möglichst wenig Wasser in einen Erlenneyerkolben, setzt 1 g Hydrazinsulfat und

2 g Kaliumbromid zu und destilliert das Arsen über. In das Destillat leitet man Schwefelwasserstoff ein, läßt absitzen und filtriert durch einen gewogenen Goochtiigel. Man wäscht mit Wasser aus, trocknet bei  $110^{\circ}$  und wägt das Schwefelarsen.



Eine andere bewährte Bestimmungsmethode der Metalle ist folgende<sup>1)</sup>: 5 g fein zerriebener Schwefelkies werden in einem Aufschlußkolben mit 20 ccm Schwefelsäure (1,84) bis zum völligen Aufschluß gekocht. Nach dem Erkalten wird vorsichtig mit 200 ccm Wasser verdünnt und aufgekocht. Nach dem Erkalten wird in einen Destillationskolben filtriert und mit  $\frac{1}{4}$ proz. Schwefelsäure ausgewaschen. Das Filter mit dem  $\text{PbSO}_4$ -Niederschlag wird im Aufschlußkolben mit etwa 25 ccm Ammonacetatlösung aufgekocht. Danach wird filtriert und im Filtrat heiß mit Kaliumbichromatlösung gefällt. Nachdem die Fällung einige Zeit heiß gestanden hat, läßt man erkalten und filtriert  $\text{PbCrO}_4$  durch einen Goochtiigel, wobei mit Wasser ausgewaschen wird. Nach dem Trocknen bei  $100^{\circ}$  wird gewogen. Die im Destillationskolben befindliche Lösung wird durch Kochen eingeeengt, bis die Hauptmenge des Wassers verdampft ist. Nach dem Erkalten fügt man etwa 5 g Bromkalium zu. Der Stopfen des Kolbens enthält einen Hahntrichter und ein Abzugsrohr, das mit einem  $\frac{1}{4}$  Liter fassenden Absorptionskolben verbunden ist. Dieser wird zur Hälfte mit destilliertem Wasser gefüllt und in ein Kühlbad gestellt. Nachdem man durch den Hahntrichter 100 ccm Salzsäure 1,19 hat einfließen lassen, destilliert man ungefähr 100 ccm ab, wobei alles Arsen übergeht. In das filtrierte Destillat wird Schwefelwasserstoff eingeleitet. Der Kolben wird sodann bis zum Hals mit Wasser angefüllt und verschlossen über Nacht stehen gelassen. Das so erhaltene  $\text{As}_2\text{S}_3$  ist frei von Schwefel, es wird im Goochtiigel gesammelt, mit Wasser gut ausgewaschen, bei  $100^{\circ}$  getrocknet und gewogen. Der Rückstand im Destillationskolben wird in ein Becherglas gespült und auf 300 ccm verdünnt. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff fällt man  $\text{CuS}$ , das filtriert und mit  $\text{H}_2\text{S}$ -Wasser ausgewaschen wird. Filter mit Niederschlag wird in einem Porzellantiegel verascht. Die Asche wird in Salpetersäure gelöst und das Kupfer jodometrisch bestimmt, indem man ammoniakalisch macht, aufkocht, etwa erscheinende Eisenoxydflöckchen abfiltriert und das Filtrat mit Schwefelsäure ansäuert. Man fügt 1 bis 2 g Jodkalium und etwas Stärkekleister hinzu und titriert das Jod mit  $n/10$  Thio-sulfatlösung. 1 ccm = 0,00636 g Cu.

Zink wird bestimmt, wie S. 49 angegeben.

<sup>1)</sup> Laut Mitteilung des Herrn P. Hett in Firma Dr. Gilberts öffentl. chem. Laboratorium in Hamburg.

## X. Tabellen.

### 1. Spezifische Gewichte der gebräuchlichen Säuren und Basen für Reagenzien.

	Spez. Gew. bei 15° C	Gewichts- prozent		Spez. Gew. bei 15° C	Gewichts- prozent
Konzentrierte Schwefelsäure . .	1,84	100 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Konzentrierte Salzsäure . . . .	1,19	37 HCl
Schwefelsäure . .	1,40	50 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Salzsäure . . . .	1,12	24 HCl
Konzentrierte Salpetersäure . .	1,52	100 HNO <sub>3</sub>	Konzentriertes Ammoniak . . .	0,91	25 N H <sub>3</sub>
Salpetersäure . .	1,40	65 HNO <sub>3</sub>	Ammoniak . . . .	0,96	10 N H <sub>3</sub>
Salpetersäure . .	1,20	32 HNO <sub>3</sub>			

Königswasser =  $\left\{ \begin{array}{l} 3 \text{ Teile Salzsäure von } 1,12 \text{ spez. Gew.} \\ 1 \text{ Teil Salpetersäure von } 1,20 \text{ spez. Gew.} \end{array} \right.$

### 2. Praktische Atomgewichte 1923 der Deutschen Atomgewichtskommission.

Aluminium . . . . .	Al	27,1	Indium . . . . .	In	114,8	Samarium . . . . .	Sm	150,4
Antimon . . . . .	Sb	121,8	Iridium . . . . .	Ir	193,1	Sauerstoff . . . . .	O	16,000
Argon . . . . .	Ar	39,88	Jod . . . . .	J	126,92	Scandium . . . . .	Sc	45,10
Arsen . . . . .	As	74,96	Kalium . . . . .	K	39,10	Schwefel . . . . .	S	32,07
Barium . . . . .	Ba	137,4	Kobalt . . . . .	Co	58,97	Selen . . . . .	Se	79,2
Beryllium . . . . .	Be	9,02	Kohlenstoff . . . . .	C	12,00	Silber . . . . .	Ag	107,88
Blei . . . . .	Pb	207,2	Krypton . . . . .	Kr	82,9	Silicium . . . . .	Si	28,06
Bor . . . . .	B	10,82	Kupfer . . . . .	Cu	63,57	Stickstoff . . . . .	N	14,008
Brom . . . . .	Br	79,92	Lanthan . . . . .	La	138,9	Strontium . . . . .	Sr	87,6
Cadmium . . . . .	Cd	112,4	Lithium . . . . .	Li	6,94	Tantal . . . . .	Ta	181,5
Cäsium . . . . .	Cs	132,8	Magnesium . . . . .	Mg	24,32	Tellur . . . . .	Te	127,5
Calcium . . . . .	Ca	40,07	Mangan . . . . .	Mn	54,93	Terbium . . . . .	Tb	159,2
Cassiopeium . . . . .	Cp	175,0	Molybdän . . . . .	Mo	96,0	Thallium . . . . .	Tl	204,4
Cerium . . . . .	Ce	140,2	Natrium . . . . .	Na	23,00	Thorium . . . . .	Th	232,1
Chlor . . . . .	Cl	35,46	Neodym . . . . .	Nd	144,3	Thulium . . . . .	Tu	169,4
Chrom . . . . .	Cr	52,0	Neon . . . . .	Ne	20,2	Titan . . . . .	Ti	48,1
Dysprosium . . . . .	Dy	162,5	Nickel . . . . .	Ni	58,68	Uran . . . . .	U	238,2
Eisen . . . . .	Fe	55,84	Niobium . . . . .	Nb	93,5	Vanadium . . . . .	V	51,0
Emanation . . . . .	Em	222	Osmium . . . . .	Os	190,9	Wasserstoff . . . . .	H	1,008
Erbium . . . . .	Er	167,7	Palladium . . . . .	Pd	106,7	Wismut . . . . .	Bi	209,0
Europium . . . . .	Eu	152,0	Phosphor . . . . .	P	31,04	Wolfram . . . . .	W	184,0
Fluor . . . . .	F	19,00	Platin . . . . .	Pt	195,2	Xenon . . . . .	X	130,2
Gadolinium . . . . .	Gd	157,3	Praseodym . . . . .	Pr	140,9	Ytterbium . . . . .	Yb	173,5
Gallium . . . . .	Ga	69,72	Quecksilber . . . . .	Hg	200,6	Yttrium . . . . .	Y	88,7
Germanium . . . . .	Ge	72,5	Radium . . . . .	Ra	226,0	Zink . . . . .	Zn	65,37
Gold . . . . .	Au	197,2	Rhodium . . . . .	Rh	102,9	Zinn . . . . .	Sn	118,7
Helium . . . . .	He	4,00	Rubidium . . . . .	Rb	85,5	Zirkonium . . . . .	Zr	90,6
Holmium . . . . .	Ho	163,5	Ruthenium . . . . .	Ru	101,7			

## 3. Faktoren zur Berechnung der gesuchten Substanz aus der gegebenen.

Gesucht	Gegeben	Faktor	log.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2 AlPO <sub>4</sub>	0,4184	62 159
2 AlPO <sub>4</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,3902	37 844
2 AlPO <sub>4</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,7193	23 535
As <sub>2</sub>	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	0,6091	78 469
CaCO <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>	2,2743	35 685
CaF <sub>2</sub>	F <sub>2</sub>	2,0545	31 270
CaO	CaCO <sub>3</sub>	0,5603	74 842
CaO	CaSO <sub>4</sub>	0,4119	61 479
Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,1839	33 923
Cl	AgCl	0,2474	39 340
CO <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	0,4397	64 316
Cu	CuO	0,7989	90 249
F <sub>2</sub>	CaF <sub>2</sub>	0,4867	68 726
F <sub>6</sub>	H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	0,7912	89 829
F <sub>6</sub>	Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	0,6062	78 262
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2 FePO <sub>4</sub>	0,5292	72 362
2 FePO <sub>4</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,8898	27 641
2 FePO <sub>4</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,1239	32 713
2 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,3804	13 100
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,9253	96 628
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2 NaOH	1,2258	08 842
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,7422	87 052
H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	F <sub>6</sub>	1,2638	10 168
H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	0,7661	88 429
2 KCl	K <sub>2</sub> O	1,5830	19 948
KClO <sub>4</sub>	AgCl	0,9667	98 529
2 KClO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> O	2,9418	46 861
K <sub>2</sub> O	2 KCl	0,6317	80 051
K <sub>2</sub> O	2 KClO <sub>4</sub>	0,3399	53 135
K <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,5405	73 280
K <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	0,1938	28 735
K <sub>2</sub> O	Pt	0,4826	68 359
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> O	1,8500	26 717
2 MgO	Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0,3621	55 883
N	NaNO <sub>3</sub>	0,1648	21 696
N	NH <sub>3</sub>	0,8225	91 514
N	NH <sub>4</sub> Cl	0,2618	41 797
N <sub>2</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,2120	32 634
N	Protein	0,1600	20 412
NaNO <sub>3</sub>	N	6,0685	78 308
2 NaOH	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,8158	91 158
Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	F <sub>6</sub>	1,6496	21 730
Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	1,3053	11 571
NH <sub>3</sub>	N	1,2158	08 486
NH <sub>4</sub> Cl	N	3,8192	58 197
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	4,7169	67 366
Pb	PbSO <sub>4</sub>	0,6832	83 455
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2 AlPO <sub>4</sub>	0,5816	76 462
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0,4579	65 077
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,7244	85 998
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2 FePO <sub>4</sub>	0,4708	67 284
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0,6379	80 475
Protein	N	6,2500	79 588
S	BaSO <sub>4</sub>	0,1374	13 799
SO <sub>3</sub>	BaSO <sub>4</sub>	0,3430	53 529
Zn	ZnO	0,8034	90 493

4. Prozentgehalte an Phosphorsäure ( $P_2O_5$ ),

berechnet aus der gefundenen Menge pyrophosphorsaurer Magnesia ( $Mg_2P_2O_7$ ) bei Anwendung von 1 g Substanz. Faktor: 0,6379.

$Mg_2P_2O_7$ g	$P_2O_5$ Proz.	$Mg_2P_2O_7$ g	$P_2O_5$ Proz.	$Mg_2P_2O_7$ g	$P_2O_5$ Proz.	$Mg_2P_2O_7$ g	$P_2O_5$ Proz.
0,0501 = 3,20		0,0755 = 4,82		0,1010 = 6,44		0,1265 = 8,07	
0,0505 = 3,22		0,0760 = 4,85		0,1015 = 6,48		0,1270 = 8,10	
0,0510 = 3,25		0,0765 = 4,88		0,1020 = 6,51		0,1275 = 8,13	
0,0515 = 3,29		0,0770 = 4,91		0,1025 = 6,54		0,1280 = 8,16	
0,0520 = 3,32		0,0775 = 4,94		0,1030 = 6,57		0,1285 = 8,20	
0,0525 = 3,35		0,0780 = 4,98		0,1035 = 6,60		0,1290 = 8,23	
0,0530 = 3,38		0,0785 = 5,01		0,1040 = 6,63		0,1295 = 8,26	
0,0535 = 3,41		0,0790 = 5,04		0,1045 = 6,67		0,1300 = 8,29	
0,0540 = 3,44		0,0795 = 5,07		0,1050 = 6,70		0,1305 = 8,32	
0,0545 = 3,48		0,0800 = 5,10		0,1055 = 6,73		0,1310 = 8,36	
0,0550 = 3,51		0,0805 = 5,14		0,1060 = 6,76		0,1315 = 8,39	
0,0555 = 3,54		0,0810 = 5,17		0,1065 = 6,79		0,1320 = 8,42	
0,0560 = 3,57		0,0815 = 5,20		0,1070 = 6,83		0,1325 = 8,45	
0,0565 = 3,60		0,0820 = 5,23		0,1075 = 6,86		0,1330 = 8,48	
0,0570 = 3,64		0,0825 = 5,26		0,1080 = 6,89		0,1335 = 8,52	
0,0575 = 3,67		0,0830 = 5,30		0,1085 = 6,92		0,1340 = 8,55	
0,0580 = 3,70		0,0835 = 5,33		0,1090 = 6,95		0,1345 = 8,58	
0,0585 = 3,73		0,0840 = 5,36		0,1095 = 6,99		0,1350 = 8,61	
0,0590 = 3,76		0,0845 = 5,39		0,1100 = 7,02		0,1355 = 8,64	
0,0595 = 3,80		0,0850 = 5,42		0,1105 = 7,05		0,1360 = 8,68	
0,0600 = 3,83		0,0855 = 5,45		0,1110 = 7,08		0,1365 = 8,71	
0,0605 = 3,86		0,0860 = 5,49		0,1115 = 7,11		0,1370 = 8,74	
0,0610 = 3,89		0,0865 = 5,52		0,1120 = 7,14		0,1375 = 8,77	
0,0615 = 3,92		0,0870 = 5,55		0,1125 = 7,18		0,1380 = 8,80	
0,0620 = 3,96		0,0875 = 5,58		0,1130 = 7,21		0,1385 = 8,84	
0,0625 = 3,99		0,0880 = 5,61		0,1135 = 7,24		0,1390 = 8,87	
0,0630 = 4,02		0,0885 = 5,65		0,1140 = 7,27		0,1395 = 8,90	
0,0635 = 4,05		0,0890 = 5,68		0,1145 = 7,30		0,1400 = 8,93	
0,0640 = 4,08		0,0895 = 5,71		0,1150 = 7,34		0,1405 = 8,96	
0,0645 = 4,11		0,0900 = 5,74		0,1155 = 7,37		0,1410 = 8,99	
0,0650 = 4,15		0,0905 = 5,77		0,1160 = 7,40		0,1415 = 9,03	
0,0655 = 4,18		0,0910 = 5,81		0,1165 = 7,43		0,1420 = 9,06	
0,0660 = 4,21		0,0915 = 5,84		0,1170 = 7,46		0,1425 = 9,09	
0,0665 = 4,24		0,0920 = 5,87		0,1175 = 7,50		0,1430 = 9,12	
0,0670 = 4,27		0,0925 = 5,90		0,1180 = 7,53		0,1435 = 9,15	
0,0675 = 4,31		0,0930 = 5,93		0,1185 = 7,56		0,1440 = 9,19	
0,0680 = 4,34		0,0935 = 5,96		0,1190 = 7,59		0,1445 = 9,22	
0,0685 = 4,37		0,0940 = 6,00		0,1195 = 7,62		0,1450 = 9,25	
0,0690 = 4,40		0,0945 = 6,03		0,1200 = 7,66		0,1455 = 9,28	
0,0695 = 4,43		0,0950 = 6,06		0,1205 = 7,69		0,1460 = 9,31	
0,0700 = 4,47		0,0955 = 6,09		0,1210 = 7,72		0,1465 = 9,35	
0,0705 = 4,50		0,0960 = 6,12		0,1215 = 7,75		0,1470 = 9,38	
0,0710 = 4,53		0,0965 = 6,16		0,1220 = 7,78		0,1475 = 9,41	
0,0715 = 4,56		0,0970 = 6,19		0,1225 = 7,81		0,1480 = 9,44	
0,0720 = 4,59		0,0975 = 6,22		0,1230 = 7,85		0,1485 = 9,47	
0,0725 = 4,63		0,0980 = 6,25		0,1235 = 7,88		0,1490 = 9,51	
0,0730 = 4,66		0,0985 = 6,28		0,1240 = 7,91		0,1495 = 9,54	
0,0735 = 4,69		0,0990 = 6,32		0,1245 = 7,94		0,1500 = 9,57	
0,0740 = 4,72		0,0995 = 6,35		0,1250 = 7,97		0,1505 = 9,60	
0,0745 = 4,75		0,1000 = 6,38		0,1255 = 8,01		0,1510 = 9,63	
0,0750 = 4,78		0,1005 = 6,41		0,1260 = 8,04		0,1515 = 9,66	

Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> g	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Proz.	Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> g	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Proz.	Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> g	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Proz.	Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> g	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Proz.
0,1520 = 9,70		0,1795 = 11,45		0,2070 = 13,20		0,2345 = 14,96	
0,1525 = 9,73		0,1800 = 11,48		0,2075 = 13,24		0,2350 = 14,99	
0,1530 = 9,76		0,1805 = 11,51		0,2080 = 13,27		0,2355 = 15,02	
0,1535 = 9,79		0,1810 = 11,55		0,2085 = 13,30		0,2360 = 15,05	
0,1540 = 9,82		0,1815 = 11,58		0,2090 = 13,33		0,2365 = 15,08	
0,1545 = 9,86		0,1820 = 11,61		0,2095 = 13,36		0,2370 = 15,12	
0,1550 = 9,89		0,1825 = 11,64		0,2100 = 13,40		0,2375 = 15,15	
0,1555 = 9,92		0,1830 = 11,67		0,2105 = 13,43		0,2380 = 15,18	
0,1560 = 9,95		0,1835 = 11,71		0,2110 = 13,46		0,2385 = 15,21	
0,1565 = 9,98		0,1840 = 11,74		0,2115 = 13,49		0,2390 = 15,25	
0,1570 = 10,02		0,1845 = 11,77		0,2120 = 13,52		0,2395 = 15,28	
0,1575 = 10,05		0,1850 = 11,80		0,2125 = 13,56		0,2400 = 15,31	
0,1580 = 10,08		0,1855 = 11,83		0,2130 = 13,59		0,2405 = 15,34	
0,1585 = 10,11		0,1860 = 11,86		0,2135 = 13,62		0,2410 = 15,37	
0,1590 = 10,14		0,1865 = 11,90		0,2140 = 13,65		0,2415 = 15,41	
0,1595 = 10,18		0,1870 = 11,93		0,2145 = 13,68		0,2420 = 15,44	
0,1600 = 10,21		0,1875 = 11,96		0,2150 = 13,72		0,2425 = 15,47	
0,1605 = 10,24		0,1880 = 11,99		0,2155 = 13,75		0,2430 = 15,50	
0,1610 = 10,27		0,1885 = 12,02		0,2160 = 13,78		0,2435 = 15,53	
0,1615 = 10,30		0,1890 = 12,06		0,2165 = 13,81		0,2440 = 15,57	
0,1620 = 10,33		0,1895 = 12,09		0,2170 = 13,84		0,2445 = 15,60	
0,1625 = 10,37		0,1900 = 12,12		0,2175 = 13,87		0,2450 = 15,63	
0,1630 = 10,40		0,1905 = 12,15		0,2180 = 13,91		0,2455 = 15,66	
0,1635 = 10,43		0,1910 = 12,18		0,2185 = 13,94		0,2460 = 15,69	
0,1640 = 10,46		0,1915 = 12,22		0,2190 = 13,97		0,2465 = 15,72	
0,1645 = 10,49		0,1920 = 12,25		0,2195 = 14,00		0,2470 = 15,76	
0,1650 = 10,53		0,1925 = 12,28		0,2200 = 14,03		0,2475 = 15,79	
0,1655 = 10,56		0,1930 = 12,31		0,2205 = 14,07		0,2480 = 15,82	
0,1660 = 10,59		0,1935 = 12,34		0,2210 = 14,10		0,2485 = 15,85	
0,1665 = 10,62		0,1940 = 12,38		0,2215 = 14,13		0,2490 = 15,88	
0,1670 = 10,65		0,1945 = 12,41		0,2220 = 14,16		0,2495 = 15,92	
0,1675 = 10,69		0,1950 = 12,44		0,2225 = 14,19		0,2500 = 15,95	
0,1680 = 10,72		0,1955 = 12,47		0,2230 = 14,23		0,2505 = 15,98	
0,1685 = 10,75		0,1960 = 12,50		0,2235 = 14,26		0,2510 = 16,01	
0,1690 = 10,78		0,1965 = 12,53		0,2240 = 14,29		0,2515 = 16,04	
0,1695 = 10,81		0,1970 = 12,57		0,2245 = 14,32		0,2520 = 16,08	
0,1700 = 10,85		0,1975 = 12,60		0,2250 = 14,35		0,2525 = 16,11	
0,1705 = 10,88		0,1980 = 12,63		0,2255 = 14,38		0,2530 = 16,14	
0,1710 = 10,91		0,1985 = 12,66		0,2260 = 14,42		0,2535 = 16,17	
0,1715 = 10,94		0,1990 = 12,69		0,2265 = 14,45		0,2540 = 16,20	
0,1720 = 10,97		0,1995 = 12,73		0,2270 = 14,48		0,2545 = 16,24	
0,1725 = 11,00		0,2000 = 12,76		0,2275 = 14,51		0,2550 = 16,27	
0,1730 = 11,04		0,2005 = 12,79		0,2280 = 14,54		0,2555 = 16,30	
0,1735 = 11,07		0,2010 = 12,82		0,2285 = 14,58		0,2560 = 16,33	
0,1740 = 11,10		0,2015 = 12,85		0,2290 = 14,61		0,2565 = 16,36	
0,1745 = 11,13		0,2020 = 12,89		0,2295 = 14,64		0,2570 = 16,39	
0,1750 = 11,16		0,2025 = 12,92		0,2300 = 14,67		0,2575 = 16,43	
0,1755 = 11,20		0,2030 = 12,95		0,2305 = 14,70		0,2580 = 16,46	
0,1760 = 11,23		0,2035 = 12,98		0,2310 = 14,74		0,2585 = 16,49	
0,1765 = 11,26		0,2040 = 13,01		0,2315 = 14,77		0,2590 = 16,52	
0,1770 = 11,29		0,2045 = 13,05		0,2320 = 14,80		0,2595 = 16,55	
0,1775 = 11,32		0,2050 = 13,08		0,2325 = 14,83		0,2600 = 16,59	
0,1780 = 11,36		0,2055 = 13,11		0,2330 = 14,86		0,2605 = 16,62	
0,1785 = 11,39		0,2060 = 13,14		0,2335 = 14,90		0,2610 = 16,65	
0,1790 = 11,42		0,2065 = 13,17		0,2340 = 14,93		0,2615 = 16,68	

$Mg_2P_2O_7$	$P_2O_5$	$Mg_2P_2O_7$	$P_2O_5$	$Mg_2P_2O_7$	$P_2O_5$	$Mg_2P_2O_7$	$P_2O_5$
g	Proz.	g	Proz.	g	Proz.	g	Proz.
0,2620 = 16,71		0,2895 = 18,47		0,3170 = 20,22		0,3445 = 21,98	
0,2625 = 16,75		0,2900 = 18,50		0,3175 = 20,25		0,3450 = 22,01	
0,2630 = 16,78		0,2905 = 18,53		0,3180 = 20,29		0,3455 = 22,04	
0,2635 = 16,81		0,2910 = 18,56		0,3185 = 20,32		0,3460 = 22,07	
0,2640 = 16,84		0,2915 = 18,60		0,3190 = 20,35		0,3465 = 22,10	
0,2645 = 16,87		0,2920 = 18,63		0,3195 = 20,38		0,3470 = 22,14	
0,2650 = 16,91		0,2925 = 18,66		0,3200 = 20,41		0,3475 = 22,17	
0,2655 = 16,94		0,2930 = 18,69		0,3205 = 20,44		0,3480 = 22,20	
0,2660 = 16,97		0,2935 = 18,72		0,3210 = 20,48		0,3485 = 22,23	
0,2665 = 17,00		0,2940 = 18,76		0,3215 = 20,51		0,3490 = 22,26	
0,2670 = 17,03		0,2945 = 18,79		0,3220 = 20,54		0,3495 = 22,30	
0,2675 = 17,06		0,2950 = 18,82		0,3225 = 20,57		0,3500 = 22,33	
0,2680 = 17,10		0,2955 = 18,85		0,3230 = 20,60		0,3505 = 22,36	
0,2685 = 17,13		0,2960 = 18,88		0,3235 = 20,64		0,3510 = 22,39	
0,2690 = 17,16		0,2965 = 18,91		0,3240 = 20,67		0,3515 = 22,42	
0,2695 = 17,19		0,2970 = 18,95		0,3245 = 20,70		0,3520 = 22,45	
0,2700 = 17,22		0,2975 = 18,98		0,3250 = 20,73		0,3525 = 22,49	
0,2705 = 17,26		0,2980 = 19,01		0,3255 = 20,76		0,3530 = 22,52	
0,2710 = 17,29		0,2985 = 19,04		0,3260 = 20,80		0,3535 = 22,55	
0,2715 = 17,32		0,2990 = 19,07		0,3265 = 20,83		0,3540 = 22,58	
0,2720 = 17,35		0,2995 = 19,11		0,3270 = 20,86		0,3545 = 22,61	
0,2725 = 17,38		0,3000 = 19,14		0,3275 = 20,89		0,3550 = 22,65	
0,2730 = 17,42		0,3005 = 19,17		0,3280 = 20,92		0,3555 = 22,68	
0,2735 = 17,45		0,3010 = 19,20		0,3285 = 20,96		0,3560 = 22,71	
0,2740 = 17,48		0,3015 = 19,23		0,3290 = 20,99		0,3565 = 22,74	
0,2745 = 17,51		0,3020 = 19,26		0,3295 = 21,02		0,3570 = 22,77	
0,2750 = 17,54		0,3025 = 19,30		0,3300 = 21,05		0,3575 = 22,81	
0,2755 = 17,57		0,3030 = 19,33		0,3305 = 21,08		0,3580 = 22,84	
0,2760 = 17,61		0,3035 = 19,36		0,3310 = 21,11		0,3585 = 22,87	
0,2765 = 17,64		0,3040 = 19,39		0,3315 = 21,15		0,3590 = 22,90	
0,2770 = 17,67		0,3045 = 19,42		0,3320 = 21,18		0,3595 = 22,93	
0,2775 = 17,70		0,3050 = 19,46		0,3325 = 21,21		0,3600 = 22,97	
0,2780 = 17,73		0,3055 = 19,49		0,3330 = 21,24		0,3605 = 23,00	
0,2785 = 17,77		0,3060 = 19,52		0,3335 = 21,27		0,3610 = 23,03	
0,2790 = 17,80		0,3065 = 19,55		0,3340 = 21,31		0,3615 = 23,06	
0,2795 = 17,83		0,3070 = 19,58		0,3345 = 21,34		0,3620 = 23,09	
0,2800 = 17,86		0,3075 = 19,62		0,3350 = 21,37		0,3625 = 23,12	
0,2805 = 17,89		0,3080 = 19,65		0,3355 = 21,40		0,3630 = 23,16	
0,2810 = 17,93		0,3085 = 19,68		0,3360 = 21,43		0,3635 = 23,19	
0,2815 = 17,96		0,3090 = 19,71		0,3365 = 21,47		0,3640 = 23,22	
0,2820 = 17,99		0,3095 = 19,74		0,3370 = 21,50		0,3645 = 23,25	
0,2825 = 18,02		0,3100 = 19,78		0,3375 = 21,53		0,3650 = 23,28	
0,2830 = 18,05		0,3105 = 19,81		0,3380 = 21,56		0,3655 = 23,32	
0,2835 = 18,09		0,3110 = 19,84		0,3385 = 21,59		0,3660 = 23,35	
0,2840 = 18,12		0,3115 = 19,87		0,3390 = 21,63		0,3665 = 23,38	
0,2845 = 18,15		0,3120 = 19,90		0,3395 = 21,66		0,3670 = 23,41	
0,2850 = 18,18		0,3125 = 19,93		0,3400 = 21,69		0,3675 = 23,44	
0,2855 = 18,21		0,3130 = 19,97		0,3405 = 21,72		0,3680 = 23,48	
0,2860 = 18,24		0,3135 = 20,00		0,3410 = 21,75		0,3685 = 23,51	
0,2865 = 18,28		0,3140 = 20,03		0,3415 = 21,78		0,3690 = 23,54	
0,2870 = 18,31		0,3145 = 20,06		0,3420 = 21,82		0,3695 = 23,57	
0,2875 = 18,34		0,3150 = 20,09		0,3425 = 21,85		0,3700 = 23,60	
0,2880 = 18,37		0,3155 = 20,13		0,3430 = 21,88		0,3705 = 23,63	
0,2885 = 18,40		0,3160 = 20,16		0,3435 = 21,91		0,3710 = 23,67	
0,2890 = 18,44		0,3165 = 20,19		0,3440 = 21,94		0,3715 = 23,70	

$Mg_2P_2O_7$ g	$P_2O_5$ Proz.	$Mg_2P_2O_7$ g	$P_2O_5$ Proz.	$Mg_2P_2O_7$ g	$P_2O_5$ Proz.	$Mg_2P_2O_7$ g	$P_2O_5$ Proz.
0,3720	23,73	0,3770	24,05	0,3815	24,34	0,3860	24,62
0,3725	23,76	0,3775	24,08	0,3820	24,37	0,3865	24,66
0,3730	23,79	0,3780	24,11	0,3825	24,40	0,3870	24,69
0,3735	23,83	0,3785	24,15	0,3830	24,43	0,3875	24,72
0,3740	23,86	0,3790	24,18	0,3835	24,46	0,3880	24,75
0,3745	23,89	0,3795	24,21	0,3840	24,50	0,3885	24,78
0,3750	23,92	0,3800	24,24	0,3845	24,53	0,3890	24,82
0,3755	23,95	0,3805	24,27	0,3850	24,56	0,3895	24,85
0,3760	23,99	0,3810	24,30	0,3855	24,59	0,3900	24,88
0,3765	24,02						

**5. Prozentgehalte an Phosphorsäure und dreibasisch phosphorsaurem Kalk,**  
berechnet aus der gefundenen Menge pyrophosphorsaurer Magnesia  
( $Mg_2P_2O_7$ ) bei Anwendung von 0,5 g Substanz. Faktoren: 0,6379 bzw. 2,184.

$Mg_2P_2O_7$ g	$P_2O_5$ Proz.	$Ca_3P_2O_8$ Proz.	$Mg_2P_2O_7$ g	$P_2O_5$ Proz.	$Ca_3P_2O_8$ Proz.	$Mg_2P_2O_7$ g	$P_2O_5$ Proz.	$Ca_3P_2O_8$ Proz.
0,1565	19,97	43,61	0,1745	22,26	48,62	0,1925	24,56	53,64
0,1570	20,02	43,72	0,1750	22,33	48,77	0,1930	24,62	53,77
0,1575	20,09	43,88	0,1755	22,39	48,90	0,1935	24,69	53,92
0,1580	20,16	44,03	0,1760	22,45	49,03	0,1940	24,75	54,05
0,1585	20,22	44,16	0,1765	22,52	49,18	0,1945	24,81	54,19
0,1590	20,29	44,31	0,1770	22,58	49,31	0,1950	24,88	54,34
0,1595	20,35	44,44	0,1775	22,65	49,47	0,1955	24,94	54,47
0,1600	20,41	44,58	0,1780	22,71	49,60	0,1960	25,01	54,62
0,1605	20,47	44,71	0,1785	22,77	49,73	0,1965	25,07	54,75
0,1610	20,54	44,86	0,1790	22,84	49,88	0,1970	25,13	54,88
0,1615	20,60	44,99	0,1795	22,90	50,01	0,1975	25,20	55,04
0,1620	20,67	45,14	0,1800	22,96	50,14	0,1980	25,26	55,17
0,1625	20,73	45,27	0,1805	23,03	50,30	0,1985	25,32	55,30
0,1630	20,80	45,43	0,1810	23,09	50,43	0,1990	25,39	55,45
0,1635	20,85	45,54	0,1815	23,16	50,58	0,1995	25,45	55,58
0,1640	20,92	45,69	0,1820	23,22	50,71	0,2000	25,52	55,74
0,1645	20,99	45,84	0,1825	23,28	50,84	0,2005	25,58	55,87
0,1650	21,05	45,97	0,1830	23,35	51,00	0,2010	25,64	56,00
0,1655	21,11	46,10	0,1835	23,41	51,13	0,2015	25,71	56,15
0,1660	21,18	46,26	0,1840	23,47	51,26	0,2020	25,77	56,28
0,1665	21,24	46,39	0,1845	23,54	51,41	0,2025	25,84	56,43
0,1670	21,31	46,54	0,1850	23,60	51,54	0,2030	25,90	56,57
0,1675	21,37	46,67	0,1855	23,67	51,70	0,2035	25,96	56,70
0,1680	21,43	46,80	0,1860	23,73	51,83	0,2040	26,03	56,85
0,1685	21,50	46,96	0,1865	23,79	51,96	0,2045	26,09	56,98
0,1690	21,56	47,09	0,1870	23,86	52,11	0,2050	26,15	57,11
0,1695	21,62	47,22	0,1875	23,92	52,24	0,2055	26,22	57,26
0,1700	21,69	47,37	0,1880	23,99	52,39	0,2060	26,28	57,40
0,1705	21,75	47,50	0,1885	24,05	52,53	0,2065	26,35	57,55
0,1710	21,82	47,65	0,1890	24,11	52,66	0,2070	26,41	57,68
0,1715	21,88	47,79	0,1895	24,18	52,81	0,2075	26,47	57,81
0,1720	21,94	47,92	0,1900	24,24	52,94	0,2080	26,54	57,96
0,1725	22,01	48,07	0,1905	24,30	53,07	0,2085	26,60	58,09
0,1730	22,07	48,20	0,1910	24,37	53,22	0,2090	26,66	58,23
0,1735	22,14	48,35	0,1915	24,43	53,36	0,2095	26,73	58,38
0,1740	22,20	48,48	0,1920	24,50	53,51	0,2100	26,79	58,51

Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> g	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Proz.	Ca <sub>3</sub> P <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Proz.	Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> g	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Proz.	Ca <sub>3</sub> P <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Proz.	Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> g	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Proz.	Ca <sub>3</sub> P <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Proz.
0,2105	26,86	58,66	0,2380	30,36	66,31	0,2655	33,87	73,97
0,2110	26,92	58,79	0,2385	30,43	66,46	0,2660	33,94	74,12
0,2115	26,98	58,92	0,2390	30,49	66,59	0,2665	34,00	74,26
0,2120	27,05	59,08	0,2395	30,56	66,74	0,2670	34,06	74,39
0,2125	27,11	59,21	0,2400	30,62	66,87	0,2675	34,13	74,54
0,2130	27,17	59,34	0,2405	30,68	67,01	0,2680	34,19	74,67
0,2135	27,24	59,49	0,2410	30,75	67,16	0,2685	34,26	74,82
0,2140	27,30	59,62	0,2415	30,81	67,29	0,2690	34,32	74,95
0,2145	27,37	59,78	0,2420	30,87	67,42	0,2695	34,38	75,09
0,2150	27,43	59,91	0,2425	30,94	67,57	0,2700	34,45	75,24
0,2155	27,49	60,04	0,2430	31,00	67,70	0,2705	34,51	75,37
0,2160	27,56	60,19	0,2435	31,07	67,86	0,2710	34,57	75,50
0,2165	27,62	60,32	0,2440	31,13	67,99	0,2715	34,64	75,65
0,2170	27,68	60,45	0,2445	31,19	68,12	0,2720	34,70	75,78
0,2175	27,75	60,61	0,2450	31,26	68,27	0,2725	34,77	75,94
0,2180	27,81	60,74	0,2455	31,32	68,40	0,2730	34,83	76,07
0,2185	27,88	60,89	0,2460	31,39	68,56	0,2735	34,89	76,20
0,2190	27,94	61,02	0,2465	31,45	68,69	0,2740	34,96	76,35
0,2195	28,00	61,15	0,2470	31,51	68,82	0,2745	35,02	76,48
0,2200	28,07	61,30	0,2475	31,58	68,97	0,2750	35,08	76,61
0,2205	28,13	61,44	0,2480	31,64	69,10	0,2755	35,15	76,77
0,2210	28,20	61,59	0,2485	31,70	69,23	0,2760	35,21	76,90
0,2215	28,26	61,72	0,2490	31,77	69,39	0,2765	35,28	77,05
0,2220	28,32	61,85	0,2495	31,83	69,52	0,2770	35,34	77,18
0,2225	28,39	62,00	0,2500	31,90	69,67	0,2775	35,40	77,31
0,2230	28,45	62,13	0,2505	31,96	69,80	0,2780	35,47	77,47
0,2235	28,51	62,27	0,2510	32,02	69,93	0,2785	35,53	77,60
0,2240	28,58	62,42	0,2515	32,09	70,08	0,2790	35,59	77,73
0,2245	28,64	62,55	0,2520	32,15	70,22	0,2795	35,66	77,88
0,2250	28,71	62,70	0,2525	32,21	70,35	0,2800	35,72	78,01
0,2255	28,77	62,83	0,2530	32,28	70,50	0,2805	35,79	78,17
0,2260	28,83	62,96	0,2535	32,34	70,63	0,2810	35,85	78,30
0,2265	28,90	63,12	0,2540	32,41	70,78	0,2815	35,91	78,43
0,2270	28,96	63,25	0,2545	32,47	70,91	0,2820	35,98	78,58
0,2275	29,02	63,38	0,2550	32,53	71,05	0,2825	36,04	78,71
0,2280	29,09	63,53	0,2555	32,60	71,20	0,2830	36,11	78,86
0,2285	29,15	63,66	0,2560	32,66	71,33	0,2835	36,17	79,00
0,2290	29,22	63,82	0,2565	32,72	71,46	0,2840	36,23	79,13
0,2295	29,28	63,95	0,2570	32,79	71,61	0,2845	36,30	79,28
0,2300	29,34	64,08	0,2575	32,85	71,74	0,2850	36,36	79,41
0,2305	29,41	64,23	0,2580	32,92	71,90	0,2855	36,42	79,54
0,2310	29,47	64,36	0,2585	32,98	72,03	0,2860	36,49	79,69
0,2315	29,54	64,52	0,2590	33,04	72,16	0,2865	36,55	79,83
0,2320	29,60	64,65	0,2595	33,11	72,31	0,2870	36,62	79,98
0,2325	29,66	64,78	0,2600	33,17	72,44	0,2875	36,68	80,11
0,2330	29,73	64,93	0,2605	33,24	72,60	0,2880	36,74	80,24
0,2335	29,79	65,06	0,2610	33,30	72,73	0,2885	36,81	80,39
0,2340	29,85	65,19	0,2615	33,36	72,86	0,2890	36,87	80,52
0,2345	29,92	65,35	0,2620	33,43	73,01	0,2895	36,93	80,66
0,2350	29,98	65,48	0,2625	33,49	73,14	0,2900	37,00	80,81
0,2355	30,04	65,61	0,2630	33,55	73,27	0,2905	37,06	80,94
0,2360	30,11	65,76	0,2635	33,62	73,43	0,2910	37,13	81,09
0,2365	30,17	65,89	0,2640	33,68	73,56	0,2915	37,19	81,22
0,2370	30,24	66,04	0,2645	33,75	73,71	0,2920	37,25	81,35
0,2375	30,30	66,18	0,2650	33,81	73,84	0,2925	37,32	81,51

$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ g	$\text{P}_2\text{O}_5$ Proz.	$\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ Proz.	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ g	$\text{P}_2\text{O}_5$ Proz.	$\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ Proz.	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ g	$\text{P}_2\text{O}_5$ Proz.	$\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ Proz.
0,2930	37,38	81,64	0,3045	38,85	84,85	0,3160	40,32	88,06
0,2935	37,45	81,79	0,3050	38,91	84,98	0,3165	40,38	88,19
0,2940	37,51	81,92	0,3055	38,98	85,13	0,3170	40,44	88,32
0,2945	37,57	82,05	0,3060	39,04	85,26	0,3175	40,51	88,47
0,2950	37,64	82,21	0,3065	39,10	85,39	0,3180	40,57	88,60
0,2955	37,70	82,34	0,3070	39,17	85,55	0,3185	40,63	88,74
0,2960	37,76	82,47	0,3075	39,23	85,68	0,3190	40,70	88,89
0,2965	37,83	82,62	0,3080	39,30	85,83	0,3195	40,76	89,02
0,2970	37,89	82,75	0,3085	39,36	85,96	0,3200	40,83	89,17
0,2975	37,96	82,90	0,3090	39,42	86,09	0,3205	40,89	89,30
0,2980	38,02	83,03	0,3095	39,49	86,25	0,3210	40,95	89,43
0,2985	38,08	83,17	0,3100	39,55	86,38	0,3215	41,02	89,59
0,2990	38,15	83,32	0,3105	39,61	86,51	0,3220	41,08	89,72
0,2995	38,21	83,45	0,3110	39,67	86,64	0,3225	41,15	89,87
0,3000	38,27	83,58	0,3115	39,74	86,79	0,3230	41,21	90,00
0,3005	38,34	83,73	0,3120	39,80	86,92	0,3235	41,27	90,13
0,3010	38,40	83,87	0,3125	39,87	87,08	0,3240	41,34	90,29
0,3015	38,47	84,02	0,3130	39,93	87,21	0,3245	41,40	90,42
0,3020	38,53	84,15	0,3135	40,00	87,36	0,3250	41,46	90,55
0,3025	38,59	84,28	0,3140	40,06	87,49	0,3255	41,53	90,70
0,3030	38,66	84,43	0,3145	40,12	87,62	0,3260	41,59	90,83
0,3035	38,72	84,56	0,3150	40,19	87,77	0,3265	41,65	90,96
0,3040	38,78	84,70	0,3155	40,25	87,91	0,3270	41,72	91,12