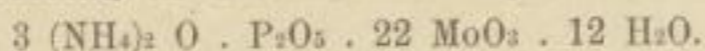


Lösung geht die Reduction langsamer vor sich als in salzsaurer. Titirt man die so erhaltenen Lösungen mit Permanganat auf übliche Weise, so ergibt die gelbe, sowie die braunrothe Lösung übereinstimmende, eine Reduction zu Sesquioxyd Mo_2O_3 entsprechende Zahl. Wie aus seinen und den früheren Versuchen Zimmermanns hervorgeht, ist das Endproduct der Reaction aber nicht das Sesquioxyd, sondern ein noch niedrigeres Suboxyd, welches jedoch beim Uebergießen der Flüssigkeit aus dem Reaktionskölbchen bei der Berührung mit Luft momentan in Sesquioxyd übergeht. Von der Pfordten schlug bereits vor, diese Verhältnisse zu einer Bestimmung der Phosphorsäure zu verwenden. Der auf bekannte Weise erhaltene, von beigemengter Molybdänsäure freie Niederschlag sei mit einer nahezu gesättigten Lösung von Ammonsulfat auszuwaschen, sodann in Ammoniak zu lösen und auf ein bestimmtes Volum zu bringen. Von dieser Lösung wird ein aliquoter Theil, der höchstens 0,3 g MoO_3 enthält, wie oben mit Zink und Salzsäure reducirt und schliesslich mit Permanganat titirt.

Von der Pfordtens Untersuchungen des gelben Niederschlags ergaben eine ähnliche Zusammensetzung desselben, wie sie bereits früher Finkener (*Berliner Ber.* 11, 1638) sowie Pemberton (*Chemical News* 46, 4) gefunden, nämlich 24 MnO_2 auf 1 P_2O_5 , woraus folgende Berechnung abgeleitet wurde:

1 ccm KMnO_4	=	0,0007585	Sauerstoff
1 " "	=	0,004551	MoO_3
1 " "	=	0,0001869	P_2O_5 .

Professor Cheever von der Universität in Michigan (*Transactions of the American Institute of Mining Engineers* XIV, 377) beschreibt nun eine volumetrische Methode zur Bestimmung des Phosphors, welche ebenfalls auf der Reduction der Molybdänsäure durch Zink und Schwefelsäure und Titration des gebildeten Molybdänoxyds mit $\frac{1}{10}$ N. Permanganat beruht. Nach Cheever hat der gelbe Niederschlag die Zusammensetzung



Da ausserdem nach demselben die Titrirung nach folgendem Schema $5 \text{Mo}_2\text{O}_3 + 6 \text{KMnO}_4 + 9 \text{H}_2\text{SO}_4 = 10 \text{MoO}_3 + 3 \text{K}_2\text{SO}_4 + 6 \text{MnSO}_4 + 9 \text{H}_2\text{O}$ vor sich geht, so entsprechen 31,568 Gewichtstheile KMnO_4 47,866 Theilen MoO_3 , und deshalb ist 1 ccm einer $\frac{1}{10}$ N. Permanganatlösung gleich 0,0047866 g MoO_3 .* Die Ausführung des Verfahrens nach Cheever ist folgende: Der wie gewöhnlich erhaltene gelbe Niederschlag wird noch mit Wasser gewaschen, um das Ammonitrat zu entfernen, dann in verdünntem Ammoniak gelöst und auf 50 bis 60 ccm verdünnt. 15 oder 20 davon giebt man in ein Becherglas, bringt dann ein Stück Platinblech und ungefähr 10 g graumelirtes und amalgamirtes Zink hinzu, sowie 75 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 Theil H_2SO_4 und 3 Theile H_2O). Man erhitzt nun durch 20 bis 30 Minuten, bis die Lösung eine braune Farbe angenommen hat, gießt die Lösung sodann in einen Kolben, wäscht mit kaltem Wasser nach und titirt mit $\frac{1}{10}$ N. Permanganat. Die verbrauchten Cubikcentimeter desselben, multiplicirt mit 0,0000938, geben die Menge des Phosphors in der angewandten Lösung an. Die dunkle Lösung wird bei der Titration schliesslich

* Cheever scheint die beschriebene Methode unabhängig von v. d. Pfordten ausgearbeitet zu haben, da die von ihm zu Grunde gelegte Zusammensetzung des gelben Niederschlags und dementsprechend der zur Umrechnung der gebrauchten Chamäleonmengen auf Phosphor gebrauchte Factor nicht unwesentlich von den von v. d. Pfordten benützten abweichen.

ganz farblos und auf Zusatz weiterer Tropfen der Permanganatlösung rosa gefärbt.

In Erwiderung darauf bemerken Hunt und Clapp am angeführten Ort S. 379, dass die Angaben in der Zusammensetzung des gelben Niederschlags voneinander abweichen. Der Phosphorgehalt desselben sei (*Metallurgical Review*, Vol. I, p. 470) nach

Sonnenschein	1,27 %
Eggertz	1,63 %
Seligsohn	1,33 %
Lipowitz	1,57 %
Struve and Stramberg	1,58 %
Nutzinger	1,67 %*

Campbell, Assistent an der Universität in Michigan (*Transactions of the American u. s. w.* XIV, S. 382), beschreibt eine colorimetrische Methode der Phosphorbestimmung, die auf der Reduction des gelben Niederschlags durch Zinnchlorür beruht. Den gelben Niederschlag, der zuerst mit Ammonitrat und schliesslich mit Wasser gewaschen wird, löst man in 1 ccm 10procentiger Kalilauge, die man Tropfen für Tropfen auf das Filter bringt, wäscht dann mit 25 bis 30 ccm Wasser, so dass die ganze Lösung höchstens 32 ccm beträgt, kocht die alkalische Lösung, bis das eigenthümliche Schäumen derselben aufhört, und kühlt dann die Lösung vollständig ab. Sodann fügt man 10 bis 15 ccm starker Salzsäure hinzu, wobei kein eigentlicher Niederschlag entsteht, sondern die Flüssigkeit höchstens eine gelbliche Farbe annimmt. Die Vergleichung geschieht in calibrirten Röhren, ähnlich denen bei der Eggertzschen Kohlenstoffprobe. Nur sind dieselben größer, $\frac{5}{8}$ Zoll im Durchmesser und bis 100 ccm graduirt, entsprechend einer Länge von 18 Zoll. Man bringt die Probelösung in eine dieser Röhren, in die andere 5 ccm einer Lösung von Molybdänsäure, von der 1 ccm 0,0001 g P entspricht, verdünnt die letztere mit einer Lösung von Zinnchlorür bis zu 20 ccm, wobei eine braune Lösung erhalten wird, von der 1 ccm äquivalent ist 0,000025 g P. 15 bis 20 ccm der Zinnchlorürlösung werden sodann der Probelösung in dem andern Rohre zugefügt und die Lösung durch kaltes Wasser abgekühlt, bis die Gasentwicklung, welche durch die Einwirkung geringer Mengen von zurückgebliebener Salpetersäure (von dem salpetersauren Ammoniak herrührend) auf das Zinnchlorür verursacht wird, vollständig aufgehört hat. Nun erfolgt die Vergleichung der Farbentöne in bekannter Weise. Ist die Probelösung lichter als die Normlösung, so wird dieselbe auf das doppelte Volum mit Zinnchlorürlösung verdünnt, wobei dann 1 ccm 0,0000125 g P entspricht. Die Zinnchlorürlösung wird auf folgende Weise bereitet. Zu 200 g Zinnsalz bringt man 325 ccm Salzsäure von 1,16 spec. Gewicht, sodann 600 ccm Wasser und erwärmt auf dem Wasserbade, bis die Lösung ganz klar ist. Die Vergleichungs-Normlösung von Molybdänsäure stellt man auf folgende Art dar. Zu 200 ccm starker Salzsäure fügt man 5 g bei 100° getrockneter Molybdänsäure und kocht bis zum Erhalten einer ganz klaren Lösung, welche abgekühlt und bis auf ungefähr 900 ccm verdünnt wird. Zur

* Nach Finkener (*Berl. Ber.* XI. 1638) ist in dem gelben Niederschlag nur das Verhältniss von P_2O_5 zu MoO_3 constant, nämlich 1:24, während der Gehalt an Ammon und Wasser variabel ist; dies ist auch wahrscheinlich die Ursache, weshalb die Angaben über den Phosphorgehalt, wie oben ersichtlich, voneinander nicht unwesentlich abweichen. Es empfiehlt sich deshalb bei Anwendung beschriebener Methode, die von v. d. Pfordten auf Grund der Angaben Finkeners und Pembertons bei der Berechnung benutzten Werthe in Anwendung zu bringen.
Der Referent.