nicht genügend erforscht und werde darüber später weitere Mittheilungen machen. Sollten die Untersuchungen hierüber ein günstiges Resultat ergeben, so werde ich auf Grund der Ueberführung des zweibasisch phosphorsauren Kalks durch Glühhitze in pyrophosphorsauren Kalk, mit Berücksichtigung des Eisen- und Thonerdephosphats, eine quantitative Bestimmung der zurückgegangenen Phosphorsäure auszuführen suchen.

Kiel, im December 1879.

Ein maassanalytisches Bestimmungsverfahren der in Rohphosphaten und Superphosphaten enthaltenen Phosphorsäure mit Uran bei Gegenwart von Eisenoxyd.

Von

Carl Mohr.

Die Bestimmung der Phosphorsäure mit Uranoxyd ist bekanntlich, wenn die zu untersuchenden Substanzen eisenhaltig sind, nicht anwendbar. Phosphorsaures Eisenoxyd wird von Uranoxyd in essigsaurer Lösung nur langsam und unvollständig umgesetzt.

Für diesen Fall wendet man jetzt überall die Ausfällung mit molybdänsaurem Ammon an. Gegen dieses Verfahren wird wohl von keiner Seite Einspruch erhoben, wenn es sich in schiedsrichterlichen Fällen darum handelt, möglichst genaue Zahlen zu erlangen. Wohl aber fällt dabei ins Gewicht, dass dasselbe zeitraubend und umständlich ist, namentlich wenn die etwa in löslicher Form vorkommende Kieselsäure vorher in die unlösliche Modification übergeführt wird.

Ich schlage demnach für solche Fälle folgendes Titrirverfahren mit Uranlösung vor, welches mir stets günstige Resultate geliefert hat.

2 oder 5 g des feingepulverten Minerals werden mit wiederholt erneuerten kleinen Mengen von verdünnter Salpetersäure kochend gelöst, die verschiedenen Flüssigkeiten in einer Maassflasche zu 100 cc resp. 250 cc gemischt und nach dem Erkalten bis an die Marke angefüllt. Bei Bestimmung der löslichen Phosphorsäure in den Superphosphaten wird ein gleiches Verhältniss beobachtet, nur dass anstatt der verdünnten Salpetersäure destillirtes Wasser genommen wird.

10 oder 25 cc der filtrirten Lösung werden mit einer Lösung von essigsaurem Natron versetzt, bis eine bleibende Trübung entstanden ist.

Man lässt sofort die essigsaure Uranoxydlösung zufließen, erwärmt zuerst gelinde, dann bis zum Kochen und setzt, noch ehe das Ende der Ausfällung eingetreten ist, einige Körnchen gelben Blutlaugensalzes zu. Das phosphorsaure Eisenoxyd wird zersetzt, die Phosphorsäure geht in Lösung, das Eisenoxyd wird zu Berlinerblau und vermischt sich mit dem phosphorsauren Uranoxyd.

Die vollständige Umwandlung des Eisenoxyds in Berlinerblau gewahrt man, wenn ein Tropfen der klar abgesetzten Flüssigkeit mit Ferrocyankalium auf einem Porzellanteller keine weitere Färbung zeigt. Die heisse Flüssigkeit lässt den mit Berlinerblau versetzten Niederschlag sehr bald sich absetzen.

Ich tauche mit dem abgerundeten Ende eines feuchten, dünnen Glasstabes in trocknes Pulver gelben Blutlaugensalzes, wodurch soviel an dem Glasstabe haften bleibt, dass man für 10 cc eines schwach eisenhaltigen Mineralen genug hat. Mit einiger Vorsicht erkennt man bald die zur Umwandlung des Eisenoxyds nöthige Menge. Es ist wichtig mit dem weiteren Zusatz von Uranlösung so lange zu warten, bis alles Eisenoxyd umgewandelt ist. Man fährt nun mit dem Zusatz der Uranlösung so lange fort, bis die bekannte Färbung mit Blutlaugensalz das Ende der Ausfällung anzeigt.

Der erste Tropfen Uranlösung darf in der zu prüfenden Flüssigkeit keine rothe Färbung an der Einfallsstelle zeigen; tritt dieser Fall ein, so hat man eine neue Probe zu nehmen und die Operation zu wiederholen. Da es bei dem gewöhnlichen Verfahren der Phosphorsäuretitrirung mit Uran sehr selten der Fall ist, dass ganz eisenfreie Lösungen vorkommen, sondern in den meisten Fällen bei Knochenkohle, Knochenmehl etc. doch Spuren von Eisenoxyd zugegen sind, so verschwindet nach einiger Zeit die bereits schon eingetretene Endreaction der vollendeten Ausfällung.

Dieser Uebelstand wirkt sehr störend auf die Genauigkeit der Zahlenresultate und lässt den Analytiker häufig um ganze Cubikcentimeter im Unklaren. Dieses sogenannte Nachbleichen oder Wiederverschwinden der schon einmal eingetretenen Endreaction tritt bei vorsichtigem Arbeiten nach der oben beschriebenen Verfahrungsart nicht

ein. Hat die Endreaction nach der Dauer von 1—2 Minuten an Intensität nichts eingebüsst, dann hält sie auch Tage lang aus, ohne zu verschwinden. Da es wohl vorkommen kann, dass die Endreaction erst dann deutlich auf dem Porzellanteller mit Blutlaugensalzlösung zu erkennen ist, wenn ein ziemlich beträchtlicher Ueberschuss von Uranlösung vorwaltet, so wäre in diesem Falle eine Correctur angebracht.

Man bereite sich als Vergleichungsobject eine schwache Lösung von essigsauerm Natron, mit einigen Tropfen Essigsäure versetzt, und gebe auf ein Volum von 30 oder 40 cc je 0,1, 0,2, 0,3, 0,4 cc Uranlösung mit etwas Blutlaugensalz. Man erhält somit 4 verschiedene Nüancirungen, entsprechend dem jedesmaligen Gehalte an Uranlösung.

Man fülle diese Lösungen in 4 verschiedene, genau bezeichnete, dünne Reagensröhrchen und vergleiche ein eben so zubereitetes mit der klar abgegossenen Flüssigkeit der untersuchten Substanz. Sollte die Färbung des Probeglasses der untersuchten Substanz diejenige des Probeglasses mit 0,1 überschreiten, so würde es angezeigt sein, den in dieser Weise erkannten Ueberschuss von Uranlösung von den gebrauchten Cubikcentimetern in Abzug zu bringen. Von jeder Probe werden 3 Titrirungen ausgeführt und dann das Mittel genommen, welches auf Phosphorsäure berechnet wird. Die bläuliche Färbung der Flüssigkeit verhindert selbst bei starker Trübung das Erkennen der Endreaction nicht. Immerhin ist es zu empfehlen, die Flüssigkeit einige Minuten ruhig stehen zu lassen und die Probe mit der überstehenden klaren Flüssigkeit zu erneuern. Erst dann kann man die Titrirung als beendet ansehen.

Dieses modificirte Verfahren der Urantitrirung erlaubt die Anwendung der so einfachen Methode in Fällen, wo dieselbe bis jetzt vollständig ausgeschlossen ist.

Wenngleich dieselbe mit der Molybdänmethode in Bezug auf Genauigkeit nicht wetteifern kann, so dürfte jenes Verfahren namentlich in den Laboratorien von Gruben und Düngerfabriken wegen seiner Einfachheit und leichten Ausführbarkeit Verbreitung finden.

Analytische Belege:

2 g Phosphat von Mons, Belgien, zu 100 cc gelöst. 10 cc verbrauchten in 3 Proben je 18,5 cc Uranlösung. Titer der Uranlösung 1 cc = 0,0032 g Phosphorsäure, gestellt nach einer verdünnten Phosphorsäure von bekanntem Gehalt.

Resultat 29,6 % PO_5

Molybdänmethode . . . 29,53 « «

2 g eines andern Phosphates, in gleicher Weise behandelt. 10 cc verlangten in 3 Proben je 14,7 cc.

Resultat 23,5 % PO_5

Molybdänmethode . . . 23,61 « «

Der Gehalt der Mineralien an Eisenoxyd betrug 4 %.

Maassanalytische Werthbestimmung der Bleimennige.

Von

Friedrich Lux.

Bleisuperoxyd mit einer wässerigen Lösung von Oxalsäure im Ueberschuss übergossen, zersetzt sich mit derselben vollständig in Bleioxyd, Kohlensäure und Wasser nach der Formel

Das durch die überschüssige Oxalsäure gebildete oxalsaure Bleioxyd wird von verdünnter Salpetersäure in der Wärme leicht gelöst und es kann nun in dieser salpetersauren Lösung die überschüssige Oxalsäure leicht bestimmt werden.

Diese Methode in Verbindung mit derjenigen, Blei durch saures chromsaures Kali in essigsaurer Lösung zu titriren, ermöglicht eine rasche und für die Praxis genügend genaue Werthbestimmung der Bleimennige. Das hierbei von mir angewandte Verfahren ist folgendes:

2,07 g der zu untersuchenden Mennige werden in einer ca. 300 cc fassenden Porzellanschale mit einer nicht zu geringen Menge (20—30 cc) verdünnter Salpetersäure übergossen und unter Umrühren gelinde erwärmt; nach einigen Minuten ist die Mennige in sich lösendes Bleioxyd und ungelöstes Bleisuperoxyd zerlegt. Man setzt nun 50 cc einer $\frac{1}{5}$ Normaloxalsäurelösung ($12,6 \text{ g C}_2 \text{ H}_2 \Theta_4 + 2 \text{ H}_2 \Theta$ im Liter) zu und erhitzt zum Sieden. Das Bleisuperoxyd wird sofort zerlegt und gelöst, und man erkennt jetzt schon an der Beschaffenheit der Flüssigkeit in gewissem Grad die Qualität der Mennige. Schwerspath, schwefelsaures Bleioxyd, Thon, Sand, Eisenoxyd und grössere Mengen Gyps werden sich