war. Die Umsetzung ist häufig nicht ganz vollständig, wenn das Eisen schon gefällt ist, namentlich tritt dieser Fall ein, wenn wenig Eisenoxyd vorhanden ist, wie z. B. bei Knochenkohle und Guano. Es ist demnach in jeder Beziehung besser, das Eisen schon vor der Ausfällung der Phosphorsäure mit Ferrocyankalium zu fällen. Die Filtration bleibt nach wie vor überflüssig. Anstatt die Ausfällung des Eisens, wie ich es in meiner ersten Abhandlung vorgeschrieben habe, mit pulverisirtem Ferrocyankalium vorzunehmen, ziehe ich es jetzt vor, mir eine 5procentige Lösung zu machen. Diese Lösung wird in eine kleine Kugelpipette, deren untere Spitze dünn ausgezogen ist, -eingefüllt. Ein Glashahn zum Reguliren des Ausflusses befindet sich unter der Kugel am Rohr angebracht.

Hat man eine eisenhaltige Phosphatlösung auszufällen, so prüft man zunächst, wieviel Tropfen der Ferrocyanlösung nöthig sind. Man lässt tropfenweise von der Ferrocyanlösung zulaufen, bis ein Tropfen der Flüssigkeit mit Uranylösung eine schwach röthliche oder braune Färbung hervorruft. Bei einer zweiten Probe lässt man 1 oder 2 Tropfen weniger zulaufen und überzeugt sich durch eine einmalige Tüpfeloperation mit Uranylösung, ob der Fällungspunkt erreicht ist. Es ist nöthig, dass man die Tropfen genau zählt. In Hütten oder Bergwerken, wo man stets gleichartige Erze untersucht, genügt eine einmalige Feststellung der Tropfenzahl, um für alle Zeiten genau unterrichtet zu sein, wieviel Ferrocyankaliumlösung zur Ausfällung des Eisens hinreicht.

Reinigung der Schwefelsäure durch Krystallisation.

Von

R. S. Tjaden-Moddermann.

Schon lange reinige ich die Schwefelsäure nur durch Krystallisation des Hydrats H_2SO_4 , aq., und hat sich diese einfache, aber wenig beachtete Methode vortrefflich bewährt. Das Verfahren wurde erprobt an einer besonders unreinen Säure, wie sie jetzt wohl kaum mehr in den Handel kommt und welche deshalb lange unbenutzt geblieben war, sodass auch an Schwefelsäure, die mit Bleisulfat, arseniger und Salpetersäure reichlich vermischt war. In beiden Fällen wurde durch wiederholtes Krystallisiren eine völlig reine Säure erhalten.

Die Ausführung bedarf kaum einer Beschreibung. Die gehörig mit Wasser verdünnte Säure wird bei Frostwetter eine Nacht in zu zweidrittel gefüllten Flaschen in's Freie gesetzt. War die Zusammensetzung richtig getroffen, dann findet man meistens am folgenden Tage die Säure fast ganz gefroren. Da selbstverständlich die genaue Trennung der Krystalle von der Mutterlauge Hauptsache ist, habe ich einen Centrifugal-Apparat anfertigen lassen, welcher derart construirt ist, dass Krystalle und Mutterlauge nur mit Glas in Berührung kommen. Die Trennung geht in diesem Apparate leicht und rasch von statten. Einmaliges Umkrystallisiren ist meist genügend, wenigstens für Blei und Arsen, nicht immer für die letzte Spur der Sauerstoff-Verbindungen des Stickstoffs.

Die Mittheilung des Herrn G. Lunge*) gab mir Veranlassung, eine leicht krystallisirende Säure nochmals zu prüfen, welche, auf die beschriebene Weise gereinigt, später benutzt war, um in den Vorlesungen die Krystalle des Hydrats zu zeigen. Sie hatte ein specifisches Gewicht von 1,783 bei 10° C. (mit der Mohr-Westphal'schen Wage bestimmt), war frei von Blei und Arsen und gab mit Brucin einen zweifelhaften Stich in's Rosa. Die Säure (im Ganzen etwas mehr als $\frac{1}{2}$ Liter in einer halb gefüllten Flasche) wurde während einer Stunde in Eis gesetzt. Da sich alsdann noch keine Krystallisation zeigte, wurde dem Eise Kochsalz zugemischt, wodurch die Temperatur bis — 8° C. sank. Nach wieder einer Stunde wurde jetzt die Säure theilweise krystallisirt gefunden. Die innere Seite der Flasche war mit zolllangen Säulen bekleidet, im Innern war die farblose Flüssigkeit durchsät mit zarten, winzigen Nadeln. Die Temperatur der aufthauenden Masse war genau + 8° C. Der Nullpunkt des Thermometers war unmittelbar vorher bestimmt. Es bestätigt dies die Beobachtung des Herrn Lunge, dass das Umkrystallisiren leicht erfolgt. Aber auch die erste Krystallisation ist nicht so unsicher, dass sie von der Methode abzuschrecken braucht.

Groningen, December 1881.

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 14, 2649.