Die klare Flüssigkeit wird dann sorgfältig abgegossen und der Niederschlag in ein Kölbchen gespült; nach Zusatz von Aetznatron und Schwefelnatrium wird aus dem Niederschlag das Ammoniak in Salzsäure destillirt und in dieser das Ammoniak als Platinsalmiak bestimmt.

Zur Bestimmung der Salpetersäure wird diese zuerst durch eine der bekannten Methoden zu Ammoniak reducirt. Folgende Bestimmungen wurden in dieser Weise ausgeführt. Jede Lösung enthielt 0,027 Grm. Salpetersäure, die durch Zink und Eisen reducirt wurde.

Menge der Flüssigkeit.	Zusatz von Natron.	Salpetersäure aus dem Platinsalmiak berechn.
500 CC.	12,8 Grm.	0,0269
200 »	9,4 »	0,0241
500 »	12,8 »	0,0266
350 »	19,2 »	0,0244

Bei den concentrirteren Lösungen wurde immer etwas weniger Ammoniak erhalten, wohl deshalb, weil bei der Reduction sich eine kleine Menge des letzteren mit dem Wasserstoff verflüchtigte. Es wird daher besser sein, die Reduction in einer Retorte oder einem Kolben vorzunehmen und den entweichenden Wasserstoff durch Wasser oder sehr verdünnte Salzsäure zu leiten, die dann nach der Reduction zur Flüssigkeit zurückgegossen werden. Bei den verdünnteren Lösungen stimmt die gefundene Menge mit dem ursprünglichen Gehalt an Salpetersäure gut überein.

Karlsruhe, den 16. Sept. 1868.

Zur Bestimmung von Schwefel, Phosphor und Kupfer in Eisenerzen.

Von

Dr. F. Muck.

Auf die genaue Bestimmung dieser drei unliebsamen Bestandtheile vieler, wenn auch sonst »gutartiger« und hochprocentiger Eisensteine wird, zumal von Hütten, die sich vorzugsweise auf Production besserer Eisensorten verlegen, grosser Werth gelegt.

Der eine oder andere der drei Bestandtheile ist häufig in nur sehr geringer Menge zugegen, und sind daher nicht zu kleine Quantitäten in Arbeit zu nehmen.

Für die Bestimmung des Schwefels — auch wenn nur als Schwefelsäure vorhanden — ist eine Aufschliessung auf trockenem Wege der Zersetzung mit Salzsäure entschieden vorzuziehen, da im letzteren Falle die grosse Menge Eisenchlorid einer genauen Bestimmung der Schwefelsäure äusserst hindernd im Wege steht. (Vergl. diese Zeitschr. Jahrg. II, Lippert's Abhandlg. über Roheisenanalyse.)

Dasselbe findet bei der Bestimmung des Kupfers und der Phosphorsäure statt. Da also eine Reduction des Eisenoxydes in den beiden letzteren Fällen mindestens wünschenswerth, die Abscheidung der Kieselsäure aber in allen drei Fällen nothwendig ist, so lässt sich die Bestimmung der drei Bestandtheile in einer Quantität nach nachstehendem Verfahren passend vereinigen. Wenn dasselbe auch in Bezug auf Trennungsmethoden nichts Neues bietet, so darf es doch hinsichtlich der Combination derselben den Vorzug bequemer und verhältnissmässig schneller Ausführbarkeit für sich in Anspruch nehmen.

5–10 Grm. des feingepulverten Eisensteines werden mit höchstens dem gleichen Gewicht Salpeter und ebensoviel kohlensaurem Natron gemischt, in einem geräumigen Platintiegel langsam erhitzt, und etwa eine halbe Stunde bei nicht zu hoher Temperatur im Schmelzen erhalten. Man vermeide hierbei sorgfältig jedes (beim Salpeter bekanntlich leicht stattfindende) Ueberkriechen über den Tiegelrand, da man in diesem Falle, d. h. bei Anwendung einer Gasflamme, leicht viel zu viel Schwefel erhält. (Vergl. diese Zeitschr. Jahrg. III, p. 483.) Am allersichersten wendet man überhaupt eine Weingeist- statt der Gaslampe an, welche, wie überhaupt jegliche Kupfergeräthe (Glühringe etc.) auch wegen der nachherigen Kupferbestimmung zu vermeiden sind. (Vergl. Lossen, J. pr. Chem. XCVI, 460, Zeitschr. Chem. 1866, 286 u. s. w.)

Ich bemerke beiläufig, dass ich in sehr vielen, auch Rotheisensteinen, in denen man bestimmbare Mengen Kupfer gewöhnlich nicht anzunehmen pflegt, bis 0,1 Proc. Kupfer bestimmt habe.

Bei Anwendung der angegebenen Mengenverhältnisse von Salpeter und kohlensaurem Natron erhält man eine durch heisses Wasser leicht erweichende und zu Pulver zerfallende Schmelze, während bei Anwendung von grösseren Mengen der Alkalisalze und zu hoher Temperatur leicht eine glasige, sehr dichte Schmelze erhalten wird, welche sich äusserst schwierig und unvollständig mit Wasser auslaugt.

I. Den wässrigen Auszug säuert man mit Salzsäure an, verdampft zur Abscheidung der Kieselsäure, fällt die Schwefelsäure mit Chlorbaryum, und bewahrt die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit (a) auf.

II. Den in Wasser unlöslichen Rückstand trocknet man auf dem Filter, bringt ihn mit der Asche desselben in die zur Auskochung gebrauchte Schale zurück, verdampft mit Salzsäure zur Trockne, nimmt wieder mit Salzsäure auf und verdunstet wieder unter zeitweisem Zusatz von wässriger schwefliger Säure, bis die blassgelbe Farbe die Reduction des meisten Eisenoxydes anzeigt und der Geruch nach schwefliger Säure verschwunden ist. In die filtrirte und zum Kochen erhitzte Lösung leitet man Schwefelwasserstoff. Das mit wenig freiem Schwefel gemengte Schwefelkupfer wird nach dem Abfiltriren auf passende Weise wieder in Lösung gebracht, und nochmals mit Schwefelwasserstoff gefällt, dann schliesslich als Kupferoxyd bestimmt. Ein Wiederauflösen und Wiederfällen des ersterhaltenen Schwefelkupfers ist deshalb unumgänglich nöthig, weil eventuell beigemengter Schwefel stets so viel Eisen mit niederreisst, dass das Resultat viel zu hoch ausfallen kann.

Das schwefelwasserstoffhaltige Filtrat (b) vermischt man mit dem inzwischen erhitzten Filtrat (a), welches die grössere Menge, aber nicht immer alle Phosphorsäure enthält, und erhitzt zur Verjagung des Schwefelwasserstoffs. Gleichzeitig wird hierbei der Barytüberschuss des Filtrates (a) durch die aus der schwefligen Säure gebildete Schwefelsäure ausgefällt.

Die filtrirte Lösung enthält nun sämtliche Phosphorsäure und alles Eisen als Oxydul. Man stumpft die freie Säure mit kohlensaurem Natron ab, versetzt die Lösung mit essigsaurem Natron, kocht und tröpfelt so lange Chlorwasser zu, bis die röthliche Farbe des Niederschlages die Fällung einer mehr als zur Bindung der Phosphorsäure nothwendigen Menge Eisenoxyd anzeigt. (Fresenius.)

Den Eisenniederschlag löst man auf dem Filter in heisser Salpetersäure, fällt in bekannter Weise mit salpetersaurer Lösung von molybdänsaurem Ammoniak u. s. w.

Ein Theil des Eisenniederschlages bleibt sehr oft als ziegelrothes Pulver auf dem Filter, sowie der Kolbenwand fest anhaftend zurück, und widersteht hartnäckig der Einwirkung der Salpetersäure. Man ist alsdann genöthigt, diesen Rest mit Salzsäure in Lösung zu bringen, mit Ammoniak zu fällen und wieder in Salpetersäure zu lösen, welches letztere so ungleich viel leichter gelingt, dass

man am Ende am besten thut, mit dem ganzen, mit essigsäurem Natron erhaltenen Niederschlag so zu verfahren. Bei Anwendung salpetersaurer, gänzlich chlorfreier Lösung liefert das Sonnenschein'sche Verfahren die unbedingt günstigsten Resultate, sowohl in Bezug auf vollständige als auch rasch stattfindende Fällung.

Bonn, im July 1868.

Densitäten einiger Salzlösungen.

Von

Dr. A. C. Oudemans jr.

Bei Gelegenheit einer vor einigen Jahren mit meinem Freunde M. Hoek unternommenen*) Untersuchung über Brechungsindices von Flüssigkeiten, habe ich die Densitäten einiger Salzlösungen bei verschiedenem Grad von Verdünnung bestimmt. Aus den damals gefundenen Zahlen habe ich jetzt folgende mit geraden Procenten an festem krystallisirtem Salz correspondirende Densitäten (auf den luftleeren Raum reducirt) berechnet.

1) Krystallisirtes schwefelsaures Magnesium, $\left. \begin{matrix} \text{SO}_2 \\ \text{Mg} \end{matrix} \right\} \Theta_2 + 7 \text{ aq.}$

Proc. kryst. schwefels. Magnesium	Dens. bei 11° 2 C.	△	Proc. kryst. schwefels. Magnesium.	Dens. bei 11° 2 C.	△	Proc. kryst. schwefels. Magnesium.	Dens. bei 11° 2 C.	△	Proc. kryst. schwefels. Magnesium.	Dens. bei 11° 2 C.	△
0	0.9996		11	1.0548		22	1.1125		33	1.1736	
1	1.0046	50	12	1.0599	51	23	1.1179	54	34	1.1793	57
2	1.0096	50	13	1.0650	51	24	1.1234	55	35	1.1850	57
3	1.0146	50	14	1.0702	52	25	1.1289	55	36	1.1908	58
4	1.0196	50	15	1.0754	52	26	1.1344	55	37	1.1965	57
5	1.0246	50	16	1.0807	53	27	1.1399	55	38	1.2023	58
6	1.0296	50	17	1.0859	52	28	1.1454	55	39	1.2082	59
7	1.0346	50	18	1.0911	52	29	1.1510	56	40	1.2140	58
8	1.0396	50	19	1.0964	53	30	1.1566	56			
9	1.0446	50	20	1.1018	54	31	1.1622	56			
10	1.0497	51	21	1.1071	53	32	1.1679	57			
		51			54			57			

*) Recherches sur la quantité d'éther, contenue dans les liquides, par M. Hoek et A. C. Oudemans. La Haye. M. Nyhoff 1864.