

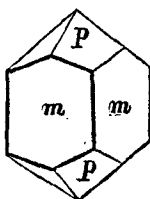
glänzend, von Fettglanz, der zum Demantglanz geneigt ist. Bruch kleinmuschlig, wenig glänzend, von Fettglanz. Absonderungsflächen matt. Farbe nussbraun. Härte zwischen Feldspath und Quarz. Spec. Gew. 3,91.

Als Resultat der Analyse erhielt ich:

		Sauerstoff.	
Kieselsäure	31,87	16,50	
Zirkonerde	59,82	15,72	
Eisenoxydul	3,11	0,63	16,66
Manganoxydul	1,20	0,26	
Wasser	4,00	3,55	
	100,00		

Das Mineral ist also nach der Formel $2\text{Zr}_2\text{Si} + \text{H}$ zusammengesetzt, welche Mischung mit der des Malakons übereinstimmt.

Fig. 1.



IV.

Ueber quantitative Bestimmung von Phosphor in metallischem Eisen und Eisenerzen.

Von

Ullgren.

(Öfversigt af Kongl. Vetensk. Akad. Förhandl. 1850. Nr. 3. p. 61.)

Wallmark theilte die Versuche von Ullgren mit, welche auf zweierlei Weise zufriedenstellende quantitative Bestimmungen der Phosphorsäure in jenen Verbindungen gaben, während die Methoden von H. Rose und Fresenius zur Abscheidung der Phosphorsäure unter den vorliegenden Verhältnissen nicht hinlänglich befriedigende quantitative Resultate lieferten.

Die *erste Methode* ist folgende: Die mit der angemessenen Menge Salpetersäure dargestellte Eisenlösung wird nach dem Zusatz von etwas Salzsäure im Wasserbade zur Syrupsconsistenz abgedampft. (Der Zusatz von etwas Salzsäure ist zur vollständigen Oxydation des Phosphors zu Phosphorsäure nothwendig.) Diese etwas verdünnte Lösung giesst man unter Umrühren in eine Lösung von Einfach-Schwefelkalium und kieselsaurem Kali, wovon das erstere mehr betragen muss, als zur Fällung des Eisens erforderlich ist. Es wurden angewendet auf 1 Gr. Eisen 5 Gr. Schwefelkalium (dargestellt durch Glühen von 1 Th. Kienruss mit $3\frac{1}{2}$ Th. schwefelsaurem Kali) und 1 Gr. Kieselglas (dargestellt durch Schmelzen von 1 Th. gepulvertem Quarz mit $2\frac{1}{2}$ Theil einer Mischung aus 5 Th. kohlensaurem Kali und 4 Th. kohlensaurem Natron). Im Niederschlag sind die etwa vorhandenen electropositiven Metalle als Schwefelmetalle, und die Kalk-, Talk- und Thonerde als kieselsaure Salze enthalten, während in der Lösung phosphorsaures Kali und die Schwefelsalze der electronegativen Metalle sich befinden. Beim Filtriren läuft anfangs eine klare, dann eine grünliche trübe Flüssigkeit ab, welches letztere man durch vorhergehenden ausreichenden Zusatz von frisch gefälltem noch feuchtem kohlensauren Bleioxyd verhindert. Dadurch werden auch die electronegativen Schwefelmetalle ausgefällt, indem das Bleisalz das Schwefelkalium zersetzt. Der Niederschlag auf dem Filtrum wird mit Wasser ausgewaschen, welches $\frac{1}{10}$ seines Volumens einer ziemlich concentrirten Lösung von kohlensaurem Ammoniak und etwas kaustisches Ammoniak enthält. Die Lösung dampft man fast zur Trockne, befeuchtet die Masse mit Salzsäure, verdünnt mit Wasser und filtrirt zuletzt die 1 Stunde lang erwärmte Lösung von der Kieselsäure ab. Die durchfiltrirte Flüssigkeit enthält die Phosphorsäure und fast immer geringe Spuren eines Metalles, welches in gewissen Eigenschaften dem Eisen gleicht und an einem andern Orte genauer besprochen werden soll. Man vermischt sie mit Weinsäure, wodurch die Fällung jenes Metalloxydes verhindert wird, und fällt die Phosphorsäure auf die gewöhnliche Weise durch schwefelsaure Talkerde.

Die wichtigsten Erfordernisse für das Gelingen dieser Methode sind: die möglichste Neutralität der salzsauren Eisenlösung und der stete Ueberschuss von Schwefelkalium und kieselsaurem

Kali während der Fällung. Ein Uebelstand ist, dass man das hinlängliche Ausgewaschensein der Schwefelmetalle nicht durch Verdunsten einer Probe des Waschwassers prüfen kann, weil das mit den kieselsauren Erden niedergefallene kiesel saure Kali sich während des Auswaschens zersetzt und auflöst. Directe Versuche aber haben gezeigt, dass die Fällung von 1 Gr. Eisen mit 1 Quart des ammoniakhaltigen Waschwassers vollständig hinreichend ausgewaschen ist.

Die *zweite Methode* ist noch kürzer als die erste; sie wird folgendermaassen ausgeführt. Man bereitet sich Lösungen von 8 Gr. Weinsäure und 14 Gr. Cyankalium, jede für sich möglichst concentrirt, löst 1 Gr. Eisen in Salpetersäure unter Zusatz von etwas Chlorwasserstoffsäure. Dann setzt man die Weinsäurelösung zur Eisenlösung, fügt hinlänglich schwefelsaure Magnesia-lösung hinzu, übersättigt mit grossem Ueberschuss von Ammoniak und mischt zuletzt die Cyankaliumlösung zu. Zu dieser tief rothen Flüssigkeit wird vorsichtig von einer concentrirten Lösung von Schwefelkalium so lange zugesetzt, bis die anfangs hellgelb gewordene Flüssigkeit wieder dunkel gefärbt ist. Nach ein paar Stunden findet sich in dem bedeckten Gefäss ein heller Niederschlag, der aus sämmtlicher Phosphorsäure, an Ammoniak und Talkerde gebunden, und etwas Schwefel besteht. Er wird mit ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschen, dann getrocknet bis zum Verbrennen des Schwefels erhitzt und hierauf mit kohlen saurem Kali und Natron im Platintiegel geschmolzen. Die geschmolzene Masse kocht man mit Wasser aus, filtrirt, säuert das Filtrat mit Salzsäure stark an und dampft etwas ein, während welcher Zeit die Pyro-Phosphorsäure in gewöhnliche sich umwandelt. Nach dem Zusatz von etwas Weinsäure und überschüssigem Ammoniak wird alsdann durch Talkerdesalz die Phosphorsäure gefällt.

Das eben beschriebene Verfahren gründet sich auf das Verhalten der phosphorsauren Ammoniak-Talkerde, in geringen Mengen in ammoniakalischen Lösungen von weinsau rem Eisen oxyd gelöst zu bleiben, in Eisencyanürkalium aber nicht. Die Verwandlung des Eisen oxydsalzes in Kaliumeisencyanür bewirkt der Zusatz von Schwefelalkali, welches das Eisen oxyd reducirt. Gleichzeitig entstehen dabei auch andere unbekannte Verbindungen, wie man aus der dunkeln Farbe schliessen kann, aber

36 Ullgren: Ueber quantit. Bestimmung v. Phosphor etc.

sie beeinträchtigen die Fällung der Phosphorsäure nicht. Und diese dunkel gefärbte Flüssigkeit ist gerade das Merkmal für den hinreichenden Zusatz von Schwefelalkali, in ihr bleiben alle dem Eisen etwa beigemengten electronegativen Metalle als Schwefelsalze gelöst.

Natürlich darf bei Anwendung dieser Methode in dem Eisen keine bemerkenswerthe Quantität Kalk enthalten sein. Diess ist auch bei den allermeisten Eisensorten der Fall. Will man aber jene Methode zur Analyse von Eisenerzen anwenden, so muss man sie mit Rücksicht auf den vorhandenen Kalk so abändern: man verfährt anfangs wie oben angegeben, setzt aber statt der Lösung des Magnesiasalzes Chlorcalciumlösung zu, damit sich alle Phosphorsäure an Kalkerde binde. Die phosphorsaure Kalkerde wird dann durch Schwefelsäure zersetzt, mit Alkohol der Gyps abgeschieden, das Filtrat mit Ammoniak gesättigt, mit Weinsäure und schliesslich mit der Auflösung eines Talkerdesalzes versetzt.

Zu den gewöhnlichen Vorsichtsmaassregeln bei Fällung der Phosphorsäure muss hier noch hinzugefügt werden die Prüfung des Cyankaliums, welches Ullgren als Produkt des Handels stets phosphorsäurehaltig fand: Er befreite es davon vor seiner Anwendung einfach durch Zusatz von Ammoniak und einem Talk- oder Kalkerdesalz, je nachdem er Eisen oder Eisenerze analysirte. Eben so kann auch das Schwefelalkali gereinigt werden, wenn es etwa phosphorsäurehaltig sein sollte.

Zu Belegen für die Zweckmässigkeit der beiden Methoden sind Analysen von Ullgren, Blombergsson und Lundin beigelegt. Man nahm Eisenchlorid, wovon 1 Gr. 0,2218 Gr. metallisches Eisen enthielt und wasserfreies phosphorsaures Natron.

1. Nach der ersten Methode mit Kieselglas.

A. Von Ullgren. 13,01 Gr. Eisenchlorid mit 0,01 Gr. $\text{Na}_2\ddot{\text{P}}$ und ungewogenen Mengen von Al_2S_3 , CaCl , MgCl vermischt, gaben 0,00725 Gr. phosphorsaure Magnesia. Vom Gewicht des Eisens waren 0,073 p. C. Phosphor in der Lösung, davon wurden wieder erhalten 0,063, also Verlust 0,01 p. C.

B. Von Blombergsson. 9,04 Gr. Eisenchlorid, mit 0,006 Gr. $\text{Na}_2\ddot{\text{P}}$ und unbestimmten Mengen Mg , $\text{Ca}\ddot{\text{C}}$ und Alaun ver-

mischt, gaben 0,0051 Gr. $\text{Mg}_2\ddot{\text{P}}$ = 0,078 p. C. Phosphor. Ursprünglich waren vorhanden 0,0698 p. C. Phosphor, also Ueberschuss von 0,01 p. C.

2. Nach der zweiten Methode mit Cyankalium.

A. Von Ullgren.

a) 4,51 Gr. Eisenchlorid, mit 0,001 $\text{Na}_2\ddot{\text{P}}$, Talkerde und Alaun vermischt, gaben 0,009 Gr. $\text{Mg}_2\ddot{\text{P}}$, das ist ein Ueberschuss 0,003 p. C. Phosphor.

b) 4,51 Gr. Eisenchlorid mit 0,0043 $\text{Na}_2\ddot{\text{P}}$, und je einigen Centigrammen von $\text{Ca}\ddot{\text{N}}$, As , Wo , Mo , V , $\text{U} + \text{UCl}_3$, SnCl_2 , ZnS , SbCl_3 , gaben einen nach dem Glühen röthlichen Talkerdeniederschlag, welcher in Salpetersäure gelöst und von Neuem gefällt, weiss war; er betrug 0,0036 Gr., diess entspricht einem Verlust von 0,001 p. C. Phosphor.

B. Von Lundin.

4,51 Gr. Eisenchlorid, mit 0,003 Gr. $\text{Na}_2\ddot{\text{P}}$ und den vorher genannten Verbindungen vermischt, auch eben so behandelt, gaben 0,0023 $\text{Mg}_2\ddot{\text{P}}$, diess entspricht einem Verlust von 0,0062 p. C. Phosphor.

V.

Ueber das Vorkommen des Arseniks in den Pflanzen.

Von

Prof. **W. Stein.**

Aus d. polyt. Centralblatte 1851, d. 15. April vom
Verfasser mitgetheilt.

In meiner ersten Mittheilung*) habe ich im Allgemeinen das Vorhandensein des Arseniks in den Pflanzen darzuthun gesucht und schliesslich die Frage angeregt, in welcher Form dasselbe, ob als salzartige Verbindung oder im elementaren Zustande, verbunden mit den übrigen Organogenen, darin enthalten sei. Im Gegenwärtigen will ich die Versuche beschreiben, welche ich seitdem

*) D. Journ. 51. p. 302.