

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

II.

121. Die quantitative Analyse von Mineralphosphaten und Aschen nach der Tetrachlorkohlenstoffmethode;

von

Paul Jannasch und Robert Leiste.

1. Die quantitative Bestimmung der Phosphorsäure in Aschen.

Nachdem ein Vorversuch ergeben hatte, daß eine quantitative Trennung der Phosphorsäure in einer Asche am sichersten durch einen Zuschlag von Quarzpulver ¹⁾ zur Substanz zu erzielen sei, trockneten wir zunächst unser wasserhaltiges, sehr hygroskopisches Material (eine tierische Asche) langsam im Luftbade bis zu einer Endtemperatur von 110°.

Es wurden nun zum Versuch I = 0,2424 g + 1,5 g Quarzpulver 4 Stunden lang bei heller Rotglut im intermittierenden CCl_4 -Strome behandelt. Im Rohre traten dabei geringe Mengen eines gelben Sublimats von Eisenchlorid auf, das wir aber, da es uns bei dieser Analyse nur auf die alleinige Bestimmung der Phosphorsäure ankam, nicht weiter berücksichtigten. Der Rückstand im Schiffchen enthielt neben Kalk und Magnesia größere Mengen von Kali und Natron, war jedoch absolut frei von Phosphorsäure. Das Destillat wurde wie üblich verarbeitet und die Phosphorsäure in demselben nach Zugabe von 1 g Zitronensäure, um seine geringen Eisenmengen in Lösung zu halten, mit Magnesiamixtur gefällt. Die Bestimmung ergab = 0,0970 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, = 0,0618 g P_2O_5 , = 24,49%.

Der Versuch II mit 0,3616 g getrockneter Substanz und einem Zuschlag von ca 2 g Quarzpulver lieferte unter gleichen Arbeitsbedingungen = 0,1394 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, = 0,0888 g P_2O_5 , = 24,56%.

Einer quantitativen Trennung der auf diese Weise von der Phosphorsäure isolierten Basen standen nunmehr nach erfolgter Kieselsäureabtrennung die nicht mehr durch Phosphorsäuregegenwart so erschwerten, einfachen analytischen Methoden zur Verfügung. Die überhaupt in der Asche vorkommende Kieselsäure ist leicht für sich zu ermitteln.

Es lag hier einzig in unserer Absicht, die quantitative Destillierbarkeit der Phosphorsäure aus einer Asche darzutun, da über diesen Gegen-

¹⁾ Vgl. Abhandl. I.

stand im Interesse einer Vervollkommnung der Aschenanalyse eine spezielle Arbeit in Angriff genommen werden soll. Wir kommen später auf diesen Gegenstand ausführlicher zurück.

2. Analyse des Triphylins.

Zur Verwendung gelangten rhombische Krystalle von grünlichgrauer Farbe aus Zwiesel (Rabenstein). Seiner Zusammensetzung nach bildet der Triphylin ein lithionhaltiges Eisenoxyduloxydmanganphosphat. Das feinst in einem Achatmörser gepulverte und gebeutelte Mineral wurde zunächst bei 120° bis zum konstanten Gewicht getrocknet, worauf wir 0,3750 g davon, nach innigem Mengen mit 1,8 g Quarzpulver, in einem Quarzschiff gleichmäßig verteilt vorerst im Kohlensäurestrom mäßig ausglühten. Das Rohr enthielt hier keinen Glaswollebausch. Die Zuführung des CCl_4 -Dampfes erfolgte nun bei niedriggestellten Ofenflammen. Dabei trat im Rohre sofort ein gelbes, recht flüchtiges Sublimat auf, welches sich nach ca. $\frac{1}{4}$ stündiger Einwirkungsdauer in reichlicher Menge im kälteren Rohrteile absetzte. Die gelbe Farbe desselben schlug allmählich über Hell- und Dunkelrot in Violett um. Die Substanz im Schiffchen nahm gleichzeitig eine intensiv gelbe Farbe an und stieß ganze Schlieren violett gefärbter Dämpfe aus, welche während des Stromwechsels in der Kohlensäureatmosphäre herumwirbelten und sich allmählich im Kugelschliff in Gestalt kleiner violetter Krystalle absetzten. Mit der Fächelflamme behandelt, schmolzen sie leicht zu braunen Tropfen zusammen und flossen in die Vorlage ab. Nach ca. 1 Stunde hörte bei dem eingehaltenen niedrigen Hitzegrad die Sublimation vollständig auf. Das gesamte im Rohr befindliche Sublimat wurde mittels freier Flamme in die Vorlage gebracht und die Temperatur des Ofens auf beginnende Rotglut erhöht. Nach einer weiteren Stunde der Einwirkung hatte die Substanz im Schiffchen eine rein-weiße Farbe angenommen und lieferte keine flüchtigen Dämpfe mehr. Die Zersetzung erwies sich somit beendet, und wir leiteten jetzt, sobald sich der letzte Anteil an Sublimat (mittels Fächelflamme übergetrieben) in der Vorlage befand, bis zum Erkalten Kohlensäure durch das Rohr. Die salpetersäurehaltige Vorlageflüssigkeit wurde auf dem Wasserbade zur Trockne ein-

gedampft, wobei die ursprüngliche bräunliche Färbung derselben verschwand, der Rückstand mit heißem Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure aufgenommen und durch Filtration von geringen Mengen suspendierter organischer Substanz getrennt. Ihrer hellgelben Farbe nach enthielt die Flüssigkeit viel Eisen, weshalb wir derselben vor der Phosphorsäurefällung [mit 30 ccm Magnesiamixtur und überschüssigem Ammoniak] 2 g Zitronensäure hinzufügten. Der ausgewaschene und geglühte Niederschlag von $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ besaß eine schwach gelbliche Färbung und mußte daher nach seiner Wägung auf Eisen geprüft werden. Seine Menge entzog sich aber der quantitativen Bestimmung.

Die Phosphorsäurefällung lieferte $\approx 0,2500 \text{ g } \text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $= 0,1594 \text{ g } \text{P}_2\text{O}_5$, $= 42,51 \%$.

Das Filtrat des Phosphorsäureniederschlages wurde nach Zugabe von reinem Ammonsulfid auf dem Wasserbade erwärmt, bis sich das ausgeschiedene Eisensulfür gut abgesetzt hatte. Da dasselbe aber auf dem Filter beim Auswaschen mit heißem, ammonsulfidhaltigem Wasser hartnäckig trübe durchlief, lösten wir es wieder mit heißer verdünnter Salzsäure, dampften diese Flüssigkeit zusammen mit dem vorher erhaltenen Filtrat in einer Berliner Rundschale ein, rauchten den Rückstand zur Zerstörung der vorhandenen Zitronensäure wiederholt mit rauchender Salpetersäure ab¹⁾, nahmen von neuem mit heißem Wasser und Salzsäure auf, versetzten mit 2 g Hydroxylaminchlorhydrat und fällten nun das Eisen kochendheiß mit Ammoniak zu seiner Trennung von geringen Manganmengen.²⁾ Da uns bei der Filtration durch ein Doppelfilter die Flüssigkeit nicht absolut klar durchlief, wurde alles Filtrat auf dem Wasserbade konzentriert und danach erst (bei Gegenwart von überschüssigem Ammoniak) das in Spuren zurückgebliebene, nunmehr aber zusammengeballte Eisenhydroxyd abfiltriert. Die Bestimmung des Eisens ergab nach schwachem Glühen beider Niederschläge $= 0,1362 \text{ g } \text{Fe}_2\text{O}_3$. Das Filtrat der Eisenfällung wurde eingedampft, Ammon- wie Hydroxylaminsalz durch Abrauchen mit konzentrierter Salpetersäure zerstört³⁾, der Rest

¹⁾ Jannasch u. Routala, Ber. 45, 601 (1912).

²⁾ Jannasch, Leitfaden der Gewichtsanalyse, II. Aufl., S. 149.

³⁾ Ber. 45, 606 (1912).

mit heißem Wasser und 1 ccm ganz verdünnter Salzsäure aufgenommen und das Mangan mit Ammoniak und Wasserstoff-superoxyd gefällt. Es trat zuerst Braunfärbung, später jedoch auf dem Wasserbade flockiger Niederschlag ein. Diese Manganbestimmung gab = 0,0022 g Mn_3O_4 . Es war also bei der Abdestillation der Phosphorsäure der Hauptteil des in dem Triphylin enthaltenen Eisens nebst sehr kleinen Mengen von Mangan mit verflüchtigt worden. Die schwach geglühten Niederschläge von Eisenoxyd und Manganoxyduloxyd lösten wir mit wenig konzentrierter Salzsäure, vertrieben letztere wieder, nahmen nun mit Wasser und Salpetersäure auf und prüften auf das Vorhandensein von Phosphorsäure, allein ohne jedes positive Ergebnis. Ihre Trennung von der Phosphorsäure in einer Citratlösung ist somit eine quantitative.

Der Rückstand im Schiffchen wurde zunächst zur vollständigen Abscheidung der Kieselsäure in eine Platinschale gespült und nach Zusatz von 5 ccm konzentrierter Salzsäure und 50 ccm Wasser bedeckt 10 Minuten lang auf dem Wasserbade erwärmt, mehrfach filtriert, bis das Filtrat klar, und mit kochendem Wasser ausgewaschen. Das scheinbar rückstandsfrei gebliebene Rohr spülten wir mit heißem Wasser aus und gaben diese Portionen Flüssigkeit zu dem Quarzfiltrat, worauf wir ca. 15 ccm 6prozent. Wasserstoffperoxyd zufügten, im Becherglase über kleiner Flamme erhitzen, durch Ammoniak Mangan und Eisen fällten, heiß absetzen ließen, filtrierten und mit kochendem Wasser auswuschen, um das Filtrat nebst Waschwasser (A) zur Verarbeitung auf die Erden und Alkalien benutzen zu können. Der Mangan-Eisen-Niederschlag wurde auf dem Filter mit wenig heißer, einige Tropfen Wasserstoffperoxyd enthaltender Salzsäure gelöst¹⁾, eine Zeitlang gekocht, mit 2 g Hydroxylaminchlorhydrat versetzt, warm durch einen geringen Überschuß von Ammoniak gefällt, der erhaltene Niederschlag auf dem Wasserbade bis zum ordentlichen Zusammenballen stehen gelassen, durch ein Doppelfilter filtriert, was diesmal völlig glatt verlief, mit kochendem Wasser gewaschen (Filtrat B),

¹⁾ Die dem Filter etwa anhaftenden letzten Spuren des Niederschlages werden durch Übergießen mit kochender Salzsäure (1:1) in Lösung gebracht, wozu man das Filter auf einer geräumigen Uhrschale ausbreitet. Das Aufkochen der Säure geschieht im Reagensrohr.

im Platintiegel mit Mikrobrenner verascht und schwach geglüht. Erhalten = 0,0026 g Fe_2O_3 . Das Filtrat B wurde fast zur Trockne gedampft, zweimal mit je 15 und 10 ccm konzentrierter Salpetersäure abgeraucht, der geringe Rest mit Wasser und 1 ccm verdünnter Salzsäure aufgenommen, filtriert, mit Wasserstoffperoxyd heiß gefällt, abfiltriert, gewaschen und geglüht.

Resultat = 0,0370 g Mn_2O_4 .

Das ammoniakalische Filtrat der Manganfällung prüften wir noch auf Spuren mitgerissener Magnesia durch Konzentration und Natriumphosphatfällung.

Der nach 12 stündigem Stehen erhaltene krystalline Niederschlag wog 0,0016 g = 0,0006 g MgO .

Jetzt wurde das frühere Filtrat A eingedampft, mit Essigsäure angesäuert, kochend heiß durch 0,5 g Ammonoxalat gefällt, nach mehrstündigem Stehen filtriert usw. = 0,0018 g CaO .

Das Filtrat hiervon wurde in einer Porzellanhenkelschale eingetrocknet, alles Ammonsalz durch zweimaliges Verdampfen mit konzentrierter Salpetersäure verjagt, der Rückstand mit kochendem Wasser und etwas Salpetersäure wieder aufgenommen, in eine mittelgroße, dünnchalige Porzellanrundschaale gegeben, wieder erst für sich und dann nach dem Zusatz von Quecksilberoxyd mehrmals zur Trockne gebracht, auf einem Asbestdrahtnetz geglüht, danach mit heißem Wasser extrahiert und die gebildete Magnesia mit etwas Quecksilberoxyd zusammen abfiltriert.

Die so abgeschiedene Magnesia wog im Platintiegel ausgeglüht = 0,0050 g, daher die Analyse im ganzen 0,0056 g lieferte.

Das Magnesiafiltrat wurde mit überschüssiger Salzsäure eingetrocknet, mit wenig Wasser in einen weit- und kurzhalsigen kleinen Kolben gebracht, darin eingedampft und im Trockenschrank 1 Stunde lang auf 125° erhitzt. Nach dem Erkalten (verkorkt im Glockenexsiccator) übergießt man die Trockenmasse mit wenigstens 25 ccm eines wasserfreien Äther-Alkoholgemisches (gleiche Volumenteile), läßt unter öfterem Umschütteln wenigstens 1 Stunde lang stehen, filtriert den unlöslichen Anteil von Kalium-Natriumchlorid ab usf. und verarbeitet das in der Lösung befindliche Lithiumchlorid nach den Angaben des Leitfadens der Gewichtsanalyse von Jannasch, S. 327 (2. Auflage).

Die Endwägung des Lithiums geschah als Chlorid und gab = 0,0930 g, = 0,0329 g Li_2O , = 8,77 %.

Die Trennung des Kalium-Natriumchlorids erfolgte nach der Platinchloridmethode (a. a. O. S. 325 und 165). Die Zersetzung des Natrium-Platinchlorids bewerkstelligten wir durch anhaltendes Glühen. Unsere Trennung gab = 0,0103 g K_2PtCl_6 , = 0,0020 g K_2O , = 0,53 % und 0,024 g NaCl , = 0,0066 g Na_2O , = 1,76 %.

Die Bestimmung des Eisenoxydulgehaltes unseres Triphylins geschah nach der Pebal-Doelterschen, unlängst von Dittrich allgemein richtiggestellten Methode.¹⁾

Die schwefelsaure Lösung von 0,7182 g Substanz verbrauchte 30 ccm Kaliumpermanganat vom Titer 0,00559 g Fe pro 1 ccm, was einem Gehalte von 0,2157 g FeO [= 0,2397 g Fe_2O_3] = 30,08 % FeO entspricht. Der Gesamtgehalt an Eisen aus 0,3750 g belief sich aber auf 0,1388 g Fe_2O_3 . Somit berechnet sich der wahre Eisenoxydgehalt des Minerals nach der Proportion:

$$0,3750 : 0,1388 = 0,7182 : X = 0,2658 \text{ g } \text{Fe}_2\text{O}_3$$

und $0,2658 - 0,2397 = 0,0261 \text{ g } \text{Fe}_2\text{O}_3 = 3,64 \% \text{ Fe}_2\text{O}_3$.

Endlich glühten wir noch 0,7472 g gröbliches Triphylinpulver im Platintiegel bis zur Gewichtskonstanz bei mäßiger Hitze aus, wobei sich keine ins Gewicht fallenden Mengen des vorhandenen Eisenoxyduls oxydieren, und erhielten hierbei einen Verlust von 0,0072 g = 0,96 % H_2O .

Sämtliche von uns gewogenen Metalloxyde, der Kalk, die Magnesia und die Alkalien prüften wir auf Verunreinigungen, in erster Linie auf Phosphorsäure, fanden sie aber stets rein. Das erhaltene Eisenoxyd zeigte sich frei von Tonerde.

Analyse des Triphylins.

Destillat	Rückstand	Sa.	berechnet auf	%
$\text{P}_2\text{O}_5 = 0,1594$	—	0,1594	$\text{P}_2\text{O}_5 = 0,1594$	42,51
$\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,1362$	0,0026	0,1388	$\text{FeO} = 0,1126$	30,03
			$\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,0136$	3,64
$\text{Mn}_2\text{O}_4 = 0,0022$	0,0370	0,0392	$\text{MnO} = 0,0366$	9,72
$\text{CaO} = —$	0,0018	0,0018	$\text{CaO} = 0,0018$	0,51
$\text{MgO} = —$	0,0056	0,0056	$\text{MgO} = 0,0056$	1,49
$\text{LiCl} = —$	0,0930	0,0930	$\text{Li}_2\text{O} = 0,0329$	8,77
$\text{K}_2\text{PtCl}_6 = —$	0,0103	0,0103	$\text{K}_2\text{O} = 0,0020$	0,53
$\text{NaCl} = —$	0,0124	0,0124	$\text{Na}_2\text{O} = 0,0066$	1,76
$\text{H}_2\text{O} = —$	—	—	$\text{H}_2\text{O} =$	0,96
				99,92

¹⁾ Jannasch, Leitfaden der Gewichtsanalyse, 2. Aufl., S. 380, und Dittrich in den Ber. über die Versammlungen des Oberrhein. Geol. V. II. Teil, S. 92 [1910 bei J. Lang in Karlsruhe].

Die ungemein leichte Flüchtigkeit des Eisens im Triphylin, nämlich das Auftreten eines dunkelgrünen Sublimats von metallischem Glanz im Destillierrohre, sowie die Eigenschaft dieses Körpers, bei schwachem Erhitzen in violett gefärbte Nebel überzugehen, gab Veranlassung zur weiteren Untersuchung dieses bemerkenswerten Verhaltens. Insbesondere brachte uns die Erscheinung anfänglich auf die Vermutung, das Mineral könne möglicherweise geringe Mengen Jod enthalten, was aber die spezielle Prüfung darauf nicht bestätigte. Zunächst versuchten wir, die mit Wasser zersetzliche Verbindung durch Einschaltung einer Trockenvorlage in den Destillationsapparat zu isolieren. Hierzu gelangten 1,5 g Triphylinpulver zur Zersetzung im CCl_4 -Dampf. Das Rohr wurde nur auf eine etwa 5 cm über das Schiffchen hinausragende Länge schwach erhitzt, der übrige Teil aber, desgleichen der Einschliff, kalt gelassen, um die Ansammlung des Sublimates überall dort zu begünstigen. Am Beginn der Erwärmung trat wiederum ein zitronengelbes, äußerst flüchtiges, im Rohr schwer zurückhaltbares Sublimat auf. Dann nach 20 Minuten begann die Bildung des dunkelgrünen, metallglänzenden Körpers. Dieser Beschlag bildete nach Beendigung der Destillation eine vor dem gelben Sublimat deutlich abgegrenzte Zone. Da die Verbindung sich nicht ohne Zersetzung mit der freien Flamme in die Vorlage hinüberbringen ließ, wurde sie nach dem Erkalten mittels eines Glasstabes aus dem Rohre herausgelöst. Nach $\frac{1}{2}$ stündigem Trocknen im Vakuumexsiccator zerfiel der krystallinische Körper zu einer braunroten, intensiv nach Phosphoroxchlorid riechenden Masse, welche, schwach erwärmt, einen Rückstand von FeCl_3 hinterließ. Damit war die Bildung einer komplexen phosphorhaltigen Verbindung erkannt.

Nach Jannasch und Jilke konnte bei sämtlichen Trennungen der Phosphorsäure von Eisen ein derartiger Vorgang nicht beobachtet werden. Allerdings gelang es ihnen früher, das Eisenchlorid mittels eines vorgelegten Glaswollefilters quantitativ im Rohr zurückzuhalten, und auch die Phosphorsäure, d. h. das Phosphoroxchlorid, war in keinem Falle mit dem entstandenen Eisenchlorid zu einer komplexen Verbindung zusammengetreten. Diese damaligen Versuche hatten alle reines Ferriphosphat zum Ausgangsmaterial, das Ferrophosphat

dagegen blieb noch ununtersucht. So kann vorläufig nur angenommen werden, daß das abweichende Verhalten von dem die Hauptmenge des Triphylins ausmachenden Anteil an Eisenoxydulphosphat verursacht wird. Einen weiteren Aufschluß hierüber erwarteten wir daher in der folgenden Analyse eines Eisenphosphates von einfachster Zusammensetzung, nämlich des Vivianits, eines wasserhaltigen Eisenoxydulphosphates.

3. Analyse des Vivianits.

Zur Untersuchung lag ein radialstengeliges Aggregat dieses Minerals aus New-Jersey (Amerika) vor, dessen bläuliche Farbe auf eine Beimengung von Eisenoxydphosphat hindeutete. Da ein Vorversuch mit 0,4 g der Substanz zu den gleichen, beim Triphylin beschriebenen Erscheinungen führte, legten wir bei dem quantitativen Versuche zur möglichsten Zurückhaltung der flüchtigen Nebenprodukte im vorderen Rohrende einen 10 cm langen, festgestopften Bausch von Glaswolle vor.¹⁾ Das Quarzschiffchen enthielt ein Gemenge von 0,4110 g Vivianit, fein gepulvert und gebeutelt, mit ca. 2,0 g Quarzpulver in Mischung. Der gesamte Wassergehalt der Substanz wurde durch mäßiges Glühen im Kohlensäurestrome ausgetrieben und darauf bei niedrigen Flammen mit dem Durchleiten des CCl_4 -Dampfes begonnen. Das flüchtige Eisenchlorid sammelte sich im kälteren Rohrteil und in der Glaswolle an, aus welcher wir das CCl_4 -Kondensat zunächst nicht mit der Fächelflamme entfernten, sondern frei in die Vorlage tropfen ließen. Unter

¹⁾ Das neuerdings in den Handel gebrachte, aus bleifreiem Glase hergestellte Präparat ist für analytische Zwecke nicht direkt verwendbar, da ein Auszug derselben mittels heißer HCl beim Verdampfen auf dem Platinblech wägbare Mengen Rückstand hinterläßt. Erfordert der Gang der Analyse eine Bestimmung des von der Glaswolle zurückgehaltenen Sublimats, so darf nur ein zuvor extrahiertes Material zur Anwendung gelangen. Dazu genügt ein dreimaliges Digerieren der Glaswolle mittels verdünnter HCl auf dem Wasserbade und ein nachhaltiges Auswaschen mit heißem Wasser. Da das Material beim darauffolgenden Trocknen leicht zerfällt, so ist es zweckmäßig, die noch feuchte Glaswolle in das Destillationsrohr einzubringen und dann den Bausch unter gleichzeitigem Erwärmen und Durchleiten von Luft mit der Wasserstrahlpumpe vorerst zu trocknen. Völlig einwandsfrei wäre nur Quarzwolle [vgl. hierüber Jannasch, Dies. Journ. 78, 31 (1908)].

zunehmender Anwendung von beginnender Rotgluthitze war die Zersetzung der Substanz, dem Farbenumschlage nach zu urteilen, nach Verlauf von zwei Stunden beendet und das grüne krystallinische Sublimat, von dem gleichen Aussehen wie beim Triphylin, zum großen Teil in die Glaswollschicht eingedrungen. Dasselbe hinterblieb in der Glaswolle auch bei dem endgültigen Verjagen des CCl_4 -Kondensats. Jetzt versuchten wir, die phosphorsäurehaltige Substanz durch vorsichtige Anwendung der Fächelflamme unter gleichzeitiger Durchleitung eines Kohlensäurestromes in der Glaswollschicht selbst zu zersetzen. Nach einstündiger Operation schien es geglückt, da die grüne Farbe vollständig verschwand und die Glaswollschicht die charakteristische Eisenchloridfärbung angenommen hatte.

Das Destillat erwies sich dieses Mal als eisenfrei, während die Phosphorsäurebestimmung in demselben = $0,1390 \text{ g Mg}_3\text{P}_2\text{O}_7$, = $0,0886 \text{ g P}_2\text{O}_5$ = $21,56\%$ lieferte.

Gegenüber dem normalen Gehalt des Vivianits an Phosphorsäure mit ca. $28,5\%$ stellte sich dieser Wert als zu klein heraus. Da der Rückstand im Schiffchen keine Phosphorsäure mehr enthielt, konnte der Fehlbetrag nur durch ein Zurückbleiben derselben in der Glaswolle erklärt werden. In der Tat enthielt auch der salpetersaure Auszug letzterer größere Mengen von Phosphorsäure. Die Anwendung stärkerer Hitze zur Zersetzung der komplexen, in der Glaswolle sitzenden Phosphorverbindung würde sicher mit der Gefahr einer gleichzeitigen Verflüchtigung des die ganze Filterschicht durchsetzenden Eisenchlorids verbunden gewesen sein, weshalb eine quantitative Trennung des Eisens von der Phosphorsäure auf dem obigen Wege aussichtslos erschien. Allein auch hier¹⁾ sollte uns ein Zuschlag von Chlorkalium zur Substanz zu der angestrebten Trennung verhelfen. Zu diesem Zwecke wurden $0,5718 \text{ g}$ Vivianit mit 2 g trockenem Chlorkalium verrieben und dieses homogene Gemisch einer $2\frac{1}{2}$ stündigen Destillation unterzogen. Den Zufluß des CCl_4 in den Vergaser regelten wir derart, daß die Zersetzung mehr in einer mit CCl_4 nur

¹⁾ Vgl. weiter oben (Abhandl. I) die Trennung der Phosphorsäure von der Tonerde.

schwach beladenen Kohlensäureatmosphäre vor sich ging. Im Rohre trat jetzt ein ganz geringes braungelbes Sublimat von FeCl_3 auf, welches bloß zum Teil in die vorgelegte Glaswollschicht eindrang, dagegen konnte eine Bildung des grünen krystallinischen Körpers dieses Mal nicht mehr beobachtet werden. Nach beendeter Operation zeigten sich der Kugelschliff und die Vorlageflüssigkeit vollständig frei von Eisen. Die Fällung des $(\text{NH}_4)\text{MgPO}_4$ im Destillat besaß eine reine weiße Farbe und das Filtrat hiervon gab nach Ansäuern und Zusatz von Rhodanamon nicht die geringste Färbung.

Die Phosphorsäurebestimmung lieferte $0,2580 \text{ g Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 0,1645 \text{ g P}_2\text{O}_5 = 28,77\% \text{ P}_2\text{O}_5$.

Der Rückstand im Schiffchen löste sich leicht und vollständig in heißem Wasser, desgleichen auch das Sublimat in der Glaswolle und im Rohr. Die gemeinsame Lösung wurde in verdünnter Salzsäure aufgenommen, mit 15 ccm Wasserstoffsuperoxyd versetzt, auf dem Wasserbade erwärmt und unter Zugabe von Ammoniak (bis zum deutlichen Geruch) das Eisen ausgefällt. Nachdem sich die überstehende Flüssigkeit unter öfterem Umrühren vollständig geklärt hatte, filtrierten wir ab, wuschen mit heißem Wasser, glühten schwach und wogen.

Die Bestimmung ergab $0,2710 \text{ g Fe}_2\text{O}_3 = 0,2438 \text{ g FeO}$. Das so erhaltene Eisenoxyd lösten wir in heißer, konz. Salpetersäure und prüften es mit Molybdänlösung. Es war völlig frei von Phosphorsäure. Desgleichen ließen sich im Filtrat vom Eisenhydroxydniederschlag nicht die geringsten Mengen von Phosphorsäure nachweisen. Das gewogene Eisenoxyd erwies sich auch als mangan- und aluminiumfrei.

Die Bestimmung des Gehalts an Eisenoxydul neben Oxydsalz geschah in gleicher Weise, wie solches bei der Triphylinanalyse beschrieben ist. $0,5000 \text{ g Vivianit}$ erforderten bei der Titration mit $\text{KMnO}_4 = 21,6 \text{ ccm}$ ($1 \text{ ccm KMnO}_4 = 0,00559 \text{ g Fe}$). Diese Menge entspricht $0,1552 \text{ g FeO} = 0,1727 \text{ g Fe}_2\text{O}_3$; d. i. $0,5718 \text{ Substanz}$: $0,2710 \text{ Fe}_2\text{O}_3 = 0,5000 : x$; $x = 0,2370 \text{ g Fe}_2\text{O}_3$.

Die Differenz: $0,2370 \text{ g} - 0,1725 \text{ g} = 0,0645 \text{ g Fe}_2\text{O}_3$ gibt den wirklichen Gehalt zu $12,90\% \text{ Fe}_2\text{O}_3$ an; der durch Titration ermittelte Eisenoxydulgehalt beläuft sich auf $31,04\%$.

Die Bestimmung des Wassergehaltes erfolgte durch Glühen von $0,5210 \text{ g}$ des in einem Quarzschiffchen verteilten feinen Pulvers in darüber geleiteter trockener Luft, wobei das das Schiffchen enthaltende Quarzrohr mit zwei nacheinander geschalteten Chlorcalciumröhren, dem Wäge- und dem Schutzrohr, in Verbindung stand. Erhalten $= 0,1417 \text{ g H}_2\text{O}$, $= 27,19\% \text{ H}_2\text{O}$.

Zusammenstellung der Resultate:

P_2O_5	28,77 %
Fe_2O_3	12,90 „
FeO	31,04 „
H_2O	27,19 „
		<hr/>
		99,90 % .

4. Arsenhaltiger Pyromorphit.

Zur Analyse lagen einzelne gut ausgebildete Krystalle von gelblichgrüner Farbe vor, welche an ihrer Basis kleine Mengen einer eisenhaltigen Gangart eingeschlossen enthielten. Fundort Ems. Da es sich ausschließlich um eine quantitative Trennung der einzelnen Bestandteile nach der Tetrachlorkohlenstoffmethode handelte, so gelangten die Krystalle mitsamt den Einschlüssen von Gangart zur Verarbeitung. Nachdem wir die Substanz in üblicher Art vorbereitet hatten, kamen 1,1508 g des sehr feinen Pulvers, mit ca. 3,0 g Quarzpulver verrieben und in einem Quarzschiffchen gleichmäßig verteilt, zur Destillation. Das Quarzrohr erhielt einen 10 cm langen, fest gestopften Glaswollebausch, welcher zuvor in der bei der Vivianitanalyse beschriebenen Weise extrahiert war. Die Zersetzung des obigen Gemenges erfolgte derart, daß wir zunächst daraus das Wasser durch gelindes Erhitzen in einem Kohlensäurestrome austrieben und danach erst den Tetrachlorkohlenstoffdämpfen zwei Stunden lang bei geringer Glühhitze und am Ende noch $1\frac{1}{2}$ Stunden lang bei dunkler Rotglut aussetzten.

Die Reaktion begann sofort nach Durchleitung des Gasstromes. Während der Destillationsdauer hielten wir den vorderen Rohrteil so weit heiß, daß in der Glaswolle kein Kondensat auftreten konnte. Im Rohr selbst bildete sich eine starke, krystallinische Sublimatschicht, welche bis zur Mitte der Glaswolle ging. Nach beendeter Operation ließen wir den Apparat im Kohlensäurestrome erkalten. Das Vorlagedestillat besaß infolge der mitverflüchtigten Spuren von Eisen eine schwach gelbliche Färbung.

Da der gesamte Arsengehalt der Substanz wegen der Flüchtigkeit des $AsCl_3$ mit $POCl_3$ zusammen in die Vorlage gelangt war, mußte die Phosphorsäure vor ihrer Bestimmung vom Arsen geschieden werden. Diese Trennung erfolgte nach

der von Jannasch und Seidel ausgearbeiteten Methode¹⁾, welche auf der leichten Verflüchtigung der Arsenverbindungen aus kochender starker Salzsäure bei Gegenwart von Hydrazinchlorid als Reduktionsmittel und von Kaliumbromid als Katalysator beruht. Hierzu dampft man die vereinigten, reichlich salpetersäurehaltigen Vorlageflüssigkeiten zur Trockne, nimmt den Rückstand in 80 ccm konz. Salzsäure auf und destilliert diese Lösung direkt in einem geräumigen Kolben unter Zusatz von 3 g Hydrazinchlorid und 1 g Bromkalium, wozu man annähernd eine Stunde braucht.

Der Gehalt an Arsen in der Vorlageflüssigkeit wurde zunächst volumetrisch und hinterher gewichtsanalytisch bestimmt. Die Titration des Arsens geschah durch eine Lösung von bromsaurem Kalium mit Methylorange als Indikator. Ihre Zugabe erfolgte bis zur bleibenden Entfärbung.

Der Verbrauch stellte sich auf 2,8 ccm der auf eine n/10-arsenige Säure eingestellten Kaliumbromatlösung, d. i. $= 2,8 \cdot 0,00495 \text{ g} = 0,0138 \text{ g As}_2\text{O}_5$, $= 1,20\%$.

Zu der titrierten Lösung fügten wir schließlich eine reichliche Menge konz. Salpetersäure, dampften bis auf ein sehr kleines Volumen ein, verdünnten wieder entsprechend mit Wasser und fällten nun das Arsen wie üblich mit Magnesiumchlorid, wodurch wir $0,0220 \text{ g Mg}_3\text{As}_2\text{O}_7$ erhielten, $= 0,0140 \text{ g As}_2\text{O}_5$, $= 1,22\%$.

Nunmehr wurde der die Phosphorsäure euthaltende Rest des Destillierkolbens in einer Porzellanschale zur Trockne verdampft und der Rückstand zur Zerstörung des Hydrazinchlorids zweimal mit konzentrierter Salpetersäure abgeraucht. Hierauf nimmt man mit heißem Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure und 1 g Zitronensäure (geringer Eisengehalten wegen) auf und fällt mit Magnesiamixtur.

Die Bestimmung ergab $= 0,2404 \text{ g Mg}_3\text{P}_2\text{O}_7$, $= 0,1532 \text{ g P}_2\text{O}_5$, $= 13,32\%$.

Die im Schiffchen verbliebene Masse wurde mit verdünnter heißer Salzsäure unter Zugabe von Chlorwasser behandelt, der Rohrinhalt mit dem Glaswollefilter ebenfalls mit dieser Säure mehrfach ausgekocht, sowie mit kochendem Wasser

¹⁾ Ber. 43, 1208 (1910) und unsere demnächst in diesem Journal erscheinende ausführliche Abhandlung über die quantitative Verflüchtigung des Arsens aus Lösungen unter Reduktion der Arsensäure durch Hydrazinsalze.

nachgespült, alle Lösung zur Trockne gedampft, mit 300 ccm Wasser + 10 ccm konzentrierter Salzsäure warm aufgenommen und von dem Quarzpulver nebst Glaswollefasern durch Filtration getrennt. In der klaren Lösung fällten wir alsdann das Blei durch stundenlanges Einleiten von Schwefelwasserstoff. Eine direkte Abscheidung des Bleis als Sulfat war infolge der gleichzeitigen Gegenwart von Kalk nicht angängig. Das Filtrat der Bleifällung schied nach 12stündigem Stehen überraschenderweise eine reichliche Menge weißer Krystallnadeln aus, welche sich bei der Prüfung als Bleichlorid charakterisierten. Da der Grund für die unvollständige Bleiausfällung durch Schwefelwasserstoff nur in einem zu hohen Gehalt der Lösung an freier Salzsäure liegen konnte, erfolgte jetzt ihre Verdünnung auf 800 ccm und darauf die Wiederholung der Schwefelwasserstofffällung in der Siedehitze unter Einleitung des Gases bis zur vollkommenen Klärung der überstehenden Flüssigkeit und bis zu deren schließlicher Erkaltung. Da es immerhin unsicher blieb, ob die wiederholte Bleifällung unter solchen Verhältnissen wirklich quantitativ verläuft, so verzichteten wir auf die weitere Fortführung der begonnenen Analyse und dampften dafür einen Teil des Bleisulfidfiltrates zur Trockne, um den Rückstand nach einer Wiederaufnahme in Wasser und wenig verdünnter Essigsäure mit Dikaliumchromat auf das Nochvorhandensein von Blei zu prüfen, was aber resultatlos ausfiel. So viel lehrte uns jedoch wiederum der Versuch, daß aus gewissen Salzsäurekonzentrationen das Blei durch Schwefelwasserstoff nicht vollständig fällt, daß also auch diese Methode im Interesse genauer Bleibestimmungen skeptischer, als es immer noch vielfach geschieht, angewandt werden muß. Jetzt wurde auch der bei der Operation benutzte Glaswollebausch auf die Vollständigkeit seiner Extraktion durch chlorhaltige Salzsäure geprüft und gab, mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, wahrnehmbare Trübungen auf Zusatz von Schwefelsäure und Alkohol.

Analyse II. 0,3796 g Pyromorphit, mit 1,5 g Quarzpulver gemischt, wurden unter den gleichen Bedingungen der vorigen Destillation 2 $\frac{1}{2}$ Stunden lang der Tetrachlorkohlenstoffeinwirkung unterworfen. Das erhaltene Destillat, welches neben der Phosphorsäure auch die arsenige Säure enthielt,

brauchte dieses Mal nur zur Bestimmung ersterer zu dienen. Wir dampften daher dasselbe unmittelbar ein und rauchten es noch einige Male mit konzentrierter Salzsäure ab, wobei sich sicher alles Arsen verflüchtigt. Den Rückstand löst man schließlich in wenig angesäuertem Wasser, fügt 1 g Zitronensäure hinzu und fällt mit Magnesiamixtur.

Hierbei erhielten wir $0,0797 \text{ g Mg}_3\text{P}_2\text{O}_7$, $= 0,0508 \text{ g P}_2\text{O}_5$, $= 13,38 \%$, welches Resultat mit dem aus Analyse I gut übereinstimmt.

Das Filtrat dieser Fällung ergab beim Behandeln mit Ammonsulfid eine grüne Färbung, von den Spuren des bei der Destillation mit verflüchtigten Eisens herrührend.

Nach erfolgter Zusammenballung auf dem Wasserbade betrug der Eisenniederschlag $= 0,0012 \text{ g}$, $= 0,31 \%$ Fe_2O_3 .

Der Rückstand im Schiffchen wurde dieses Mal mit verdünnter Salpetersäure in Lösung gebracht, ebenso erfolgte die dreimalige Auskochung des Rohrinhaltes mit der gleichen Säure, wonach sich die vorgelegte Glaswolle als bleifrei erwies. Die vereinigten Lösungen dampften wir nun zur Trockne, nahmen den Rückstand in 200 ccm Wasser und 2 ccm konzentrierter Salzsäure auf und fällten das Blei mit Schwefelwasserstoff. Nach einstündigem Einleiten ließen wir im Gasstrome erkalten, filtrierten unter Auswaschen mit warmem Schwefelwasserstoffwasser ab, veraschten das Filter samt Niederschlag im Porzellantiegel über dem Mikrobrenner, dampften die Asche mit Salpetersäure wieder zur Trockne, behandelten sie dann mit etwa 5 ccm Wasser und wenigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure und rauchten am Ende letztere im Nickelbecher langsam ab.

Die Wägung ergab $= 0,3886 \text{ g PbSO}_4$, $= 0,2859 \text{ g PbO}$, $= 75,31 \%$.

In dem Filtrat wurde nach Verjagen des Schwefelwasserstoffes das Eisen mit Ammoniak unter Zusatz von etwas Wasserstoffsuperoxyd gefällt und lieferte $= 0,0124 \text{ g Fe}_2\text{O}_3$, $= 3,29 \%$. Die Bestimmung des Calciums im Filtrate der Eisenfällung erfolgte in essigsaurer Lösung mit Ammonoxalat. Zuvor hatten wir aber dasselbe eingetrocknet und die überschüssigen Ammonsalze mit Salpetersäure verjagt.

Die Fällung gab $= 0,0014 \text{ g CaO}$, $= 0,37 \%$.

Zur Zerstörung des Ammonoxalates wurde jetzt das Filtrat der Calciumfällung nach dem Eindampfen mit konzentrierter Salpetersäure behandelt und der Rückstand mit Wasser und wenig Salzsäure aufgenommen. Auf Zugabe von Na_2HPO_4 entstand nach 12stündigem Stehen eine geringe Magnesiafällung

$$= 0,0030 \text{ g } \text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_7, = 0,0010 \text{ g } \text{MgO}, = 0,28 \text{ } \%$$

Die Bestimmung des Wassergehaltes geschah durch schwaches Glühen von 0,8844 g Substanz im Quarzrohr. Der hierbei auftretende Wasserdampf von 0,8844 g Substanz, in ein gewogenes Chlorcalciumrohr übergeführt, lieferte $= 0,0050 \text{ g } \text{H}_2\text{O}, = 0,56 \text{ } \%$.

Es fehlte jetzt bloß noch eine Sonderbestimmung des Chlors und der Kieselsäure.

Hierzu wurden 0,6814 g Mineralpulver in der Wärme mit Salpetersäure behandelt, wobei ein Rückstand, aus einer Kleinigkeit Gangart bestehend, verblieb. In der filtrierten Flüssigkeit fällten wir das Cl durch Silbernitrat und erhielten $= 0,0882 \text{ g } \text{AgCl}, = 0,0218 \text{ g } \text{Cl}, = 3,20 \text{ } \%$.

Zur Feststellung des Kieselsäuregehaltes wurde der Salpetersäurerückstand des Minerals im Platintiegel verascht und gewogen, darauf die Kieselsäure darin mit Schwefelsäure und Flußsäure verjagt und die Gewichts Differenz ermittelt $= 0,0192 \text{ g}, = 2,82 \text{ } \%$ SiO_2 .

Das im Pyromorphit enthaltene Chlor ist in demselben an Blei in Form von PbCl_2 gebunden. Es entsprechen einem Gehalt von $3,20 \text{ } \%$ Chlor $= 12,54 \text{ } \%$ PbCl_2 ; mithin ist von dem gesamten, als PbO bestimmten Bleigehalt der Substanz ein den obigen 12,54 Prozenten äquivalenter Anteil an PbO $= 10,01 \text{ } \%$ in Abzug zu bringen. Der Bleigehalt des Pyromorphits ergibt sich somit zu $65,30 \text{ } \%$ $\text{PbO} + 12,54 \text{ } \%$ PbCl_2 .

Zusammenstellung der Analysenresultate:

PbO	65,30 %
PbCl ₂	12,54 „
P ₂ O ₅	13,38 „
As ₂ O ₃	1,20 „
Fe ₂ O ₃	3,60 „
CaO	0,37 „
MgO	0,28 „
SiO ₂	2,82 „
H ₂ O	0,56 „
	<hr/>
	100,04 %.

Ein III. Destillationsversuch¹⁾, in welchem nur die Bestimmung der P_2O_5 und As_2O_3 im Destillat zur Ausführung gelangte, ergab für 0,7010 g Substanz = 0,1468 g $Mg_2P_2O_7$, = 0,0935 g P_2O_5 , = 13,35 %.

Der durch Titration mit $KBrO_3$ ermittelte Gehalt an As_2O_3 ergab sich nach der Destillation derselben aus ihrer Salzsäurelösung zu 1,7 ccm mal 0,00495 g = 0,0084 g As_2O_3 , = 1,20 %.

Im Anschluß an die Verflüchtigung der Phosphorsäure aus dem Pyromorphit durch Mischen der Substanz mit Quarzpulver seien noch zwei Versuche erwähnt, in denen das Gleiche durch Zuschlag von Kaliumchlorid bewirkt werden sollte. Das eine Mal wurden 0,5478 g Pyromorphit, mit 1,2 g Chlorkalium verrieben, einer dreistündigen Einwirkung des CCl_4 -Dampfes bei dunkler Rotglut unterzogen. Die Phosphorsäurebestimmung im Destillat ergab = 0,0086 g $Mg_2P_2O_7$, = 0,0054 g P_2O_5 , = 1,01 %.

Das andere Mal lieferte eine Substanzmenge von 0,6032 g mit einem Zuschlage von 2 g Chlorcalcium nach zweistündiger Destillation bei dunkler und darauffolgender einstündiger bei heller Rotglut = 0,0430 g $Mg_2P_2O_7$, = 0,0274 g P_2O_5 , = 4,54 %.

Es ist aus obigen zwei Experimenten ersichtlich, daß unter diesen Bedingungen der größte Teil der Substanz überhaupt nicht zur Zersetzung gelangt. Der Grund hierfür liegt lediglich in besonderen mechanischen Verhältnissen, denn der Schiffchenrückstand bestand in beiden Fällen aus einer dünnflüssigen Schmelze eines Alkalilumbates. Derartige Schmelzen halten während des Destillationsprozesses die gesamte Substanz eingeschlossen und entziehen so das Phosphat beinahe vollständig der eigentlichen chemischen Einwirkung. Die beiden letzten Versuche besagen daher, daß die Wahl des jeweilig zu verwendenden Zuschlages bei einer quantitativen Mineralphosphatanalyse nur mit Rücksicht auf die chemische Zusammensetzung bzw. den Charakter der bei dem Destillationsprozeß auftretenden Metallchloride zu treffen ist.

5. Fluorapatit.

Für diese Mineralanalyse lagen gut ausgebildete, grünlich gefärbte Krystalle von Renfrew County (Ontario) vor. Sie lösten sich ohne Rückstand in heißer Salpetersäure und enthielten kein Chlor. Ein mit konzentrierter Schwefelsäure im Platintiegel vorgenommener Ätzversuch zeigte eine deutliche Reaktion

¹⁾ Gleichfalls in Quarzmischung.

auf Fluor an. Für die quantitativen Bestimmungen pulverten wir 0,5 g im großen Achatmörser bis zur Samtweichheit. 0,4024 g Material wurde nun mit 1,3 g Quarzpulver innigst vermischt und das Gemenge im Quarzschiffchen gleichmäßig verteilt, um es darin der intermittierenden Einwirkung des CCl_4 -Kohlensäurestromes 2 Stunden lang bei dunkler und weitere 2 Stunden lang bei heller Rotglut auszusetzen. Im kalt gehaltenen Teile des Destillationsrohres traten hierbei geringe Mengen von Eisenchloridsublimat auf, welches teilweise mit in die Vorlage hinüberging. Nach Beendigung der Einwirkung führten wir alles im Rohr gebliebene Eisen mittelst Fächelflamme in die Vorlage über, was rückstandslos vor sich ging.

Den Inhalt der Vorlagen dampften wir zur Trockne, nahmen mit wenig verdünnter Salzsäure und Wasser wieder auf und filtrierten von der mitentstandenen organischen Substanz ab.

Um den kleinen Eisengehalt in Lösung zu halten, erfolgte die Fällung der Phosphorsäure bei Gegenwart von 1 g Zitronensäure. Sie lieferte = 0,2504 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, = 0,1597 g P_2O_5 , = 39,68 %.

Im ammoniakalischen Filtrat der Phosphorsäurefällung wurde das Eisen mit Ammonsulfid entfernt. Kleinere Mengen dieses Niederschlages verursachen beim Abfiltrieren und Auswaschen keinerlei Schwierigkeiten, was bei größeren Quanten stets der Fall ist. Das so erhaltene Eisenoxyd wog = 0,0019 g, = 0,49 %. Es schloß nicht die Spur Phosphorsäure ein.

Der pulverförmige, schwach gesinterte Rückstand im Schiffchen wurde auf dem Wasserbade mit verdünnter Salzsäure digeriert und der beigemischte Quarz abfiltriert. Diese Lösung gab mit Ammoniak und Wasserstoffperoxyd keinen Niederschlag, auch nicht nach längerem Erwärmen. Die Bestimmung ihres Kalkgehaltes geschah durch Ausfällung mit 2 g Ammonoxalat.

Wir erhielten hierbei = 0,2200 g CaO , = 54,67 %. Die in dem Calciumoxalatfiltrat noch befindlichen geringen Mengen an Magnesia und Alkali isolierten wir wie bei der Triphylinanalyse, nämlich mit den nachstehenden Resultaten von 0,0054 g MgO , = 1,34 %, 0,0104 g K_2PtCl_6 , = 0,0020 g K_2O , = 0,50 %, und 0,0070 g NaCl , = 0,0037 g Na_2O , = 0,92 %.

Ein Glühverlust, mit 0,5236 g gröblichem Pulver im Platintiegel über der Mikroflamme vorgenommen, führte zu einer Gewichtsabnahme von 0,0006 g, = 0,12 % H_2O .

Es erübrigte nunmehr noch die Bestimmung des Fluorgehaltes unseres Apatits. Dieselbe erfolgte nach der direkten Methode von Jannasch und Röttgen durch Austreiben des Fluors als Fluorwasserstoffgas mit konz. Schwefelsäure in einem eigens hierfür konstruierten Platinapparat. Bezüglich der näheren Einzelheiten desselben, sowie der Arbeitsweise vergleiche man Jannasch, Leitfaden der Gewichtsanalyse 2. Aufl. S. 410.

Zur Analyse verwandten wir 0,6442 g Substanz, welche wir mit 20 ccm reinster konz. Schwefelsäure bei der konstanten Temperatur von 155° (Phosphorsäurebad) in vierstündigem Kohlensäure-Luftstrom zersetzten. Die Geschwindigkeit des Gasstromes regelten wir derart, daß pro Sekunde 2 Blasen Kohlensäure und 4 Luftblasen die entsprechenden Trockenflaschen passierten. Zum Dichthalten der Apparateile bewährte sich das von uns diesmal gebrauchte Guttaperchapapier ausgezeichnet. Nach Beendigung der Destillation neutralisiert man die zur Absorption der Flußsäure vorgelegte Natronlauge (2 g Natron aus metallischem Natrium in 75 ccm Wasser) mit Salzsäure und fügt dann einen reichlichen Überschuß von frischer Sodalösung hinzu, worauf man mit Calciumchlorid ausfällt, digeriert, abfiltriert, in einer geräumigen Platinschale verascht, in Essigsäure löst, vollständig eindampft, nur in kaltem Wasser aufnimmt, das restierende Calciumfluorid mit Zuhilfenahme einer kräftigen Federbartbürste¹⁾ auf einem kleinen Filter sammelt, schwach glüht und wägt. Wir erhielten = 0,0496 g CaF_2 , = 0,0241 g F, = 3,75 %. Das von uns gewonnene Calciumfluorid schloß keine wägbare Menge von Schwefelsäure als Verunreinigung ein.

Eine zweite, in gleicher Weise ausgeführte Analyse von Apatit ergab für 0,4092 g Substanz

$$\begin{aligned} &= 0,2550 \text{ g } \text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_7, &= 0,1626 \text{ g } \text{P}_2\text{O}_5, &= 39,74 \% \text{ P}_2\text{O}_5, \\ &= 0,2240 \text{ g } \text{CaO}, &= 54,74 \% \text{ CaO}, \\ &= 0,0020 \text{ g } \text{Fe}_2\text{O}_3, &= 0,48 \% \text{ Fe}_2\text{O}_3, \\ &= 0,0050 \text{ g } \text{MgO}, &= 1,22 \% \text{ MgO}, \\ &= 0,0100 \text{ g } \text{K}_2\text{PtCl}_6, &= 0,0019 \text{ g } \text{K}_2\text{O}, &= 0,47 \% \text{ K}_2\text{O}, \\ &= 0,0071 \text{ g } \text{NaCl}, &= 0,0037 \text{ g } \text{Na}_2\text{O}, &= 0,90 \% \text{ Na}_2\text{O}, \end{aligned}$$

für 0,6576 g Substanz

$$= 0,0497 \text{ g } \text{CaF}_2, \quad = 0,0243 \text{ g } \text{F}, \quad = 3,68 \%$$

und für 0,5032 g Substanz

$$= 0,0005 \text{ g } \text{H}_2\text{O}, \quad = 0,10 \%$$

¹⁾ Jannasch, Leitf. der Gewichtsanalyse 2. Aufl. S. 9 und Chem. Praktikum für Studierende der Naturw. von Max Dittrich. Quantitative Analyse S. 10.

Zusammenstellung der Analysenresultate:

	I	II
P ₂ O ₅	39,68 %	39,74 %
CaO	54,67 „	54,74 „
MgO	1,34 „	1,22 „
Fe ₂ O ₃	0,49 „	0,48 „
K ₂ O	0,50 „	0,47 „
Na ₂ O	0,92 „	0,90 „
H ₂ O	0,12 „	0,10 „
F	3,75 „	3,68 „
	<hr/> 101,47 %	<hr/> 101,33 %
Abzug von		
O für F	1,57 %	1,54 %
	<hr/> 99,90 %	<hr/> 99,78 %

Wir machen bei dieser Gelegenheit auf einige von Josef Loczka¹⁾ an unserem Platinapparat angebrachte Modifikationen aufmerksam, die ein absolut verlustloses Arbeiten darin gewährleisten sollen, freilich auf Kosten der angenehmeren Einfachheit der alten Einrichtung. Für direkt notwendig halten wir sie ja nicht, da die schon häufig erprobte Trichterabsorption für Gase sehr sicher funktioniert. Entbehren möchten wir vor allem nicht unser zerlegbares, wirklich praktisches Einleitungsrohr, um eventuell ohne Eintauchen und damit Vermeidung jeglichen mechanischen Spritzens arbeiten zu können. Loczka findet bei achttündiger Arbeitszeit wägbare Mengen Schwefelsäure in dem gewogenen Calciumfluorid, worunter bei einer durchschnittlichen Einwirkungsdauer von vier Stunden der eine von uns mit Röttgen²⁾ zusammen nicht zu leiden hatte. Dieses Ergebnis ist auch abhängig von der besonderen Reinheit der konzentrierten Schwefelsäure und weiterhin von den apparativen Abänderungen selbst. Unser in der obigen Apatitanalyse isoliertes Calciumfluorid schloß keine bestimmten Mengen von Sulfat ein. Will man sich von solchen mechanischen Mitreißstörungen vollkommen frei halten, so braucht man bloß die Schwefelsäure durch die unflüchtige Phosphorsäure zu ersetzen³⁾, wozu eine erweiterte Versuchs-

¹⁾ Z. f. analyt. Ch. 49, 329 (1910).

²⁾ Leitfaden der Gewichtsanalyse von Jannasch, 2. Aufl. S. 412.

³⁾ A. a. O. S. 417.

reihe, die zu unternehmen sich uns noch keine Gelegenheit bot, zunächst recht erwünscht wäre. Die von Loczka beobachtete geringe Löslichkeit des Fluorcalciums in etwas freie Essigsäure enthaltenden Flüssigkeiten konnten wir bestätigen.

Aus der Anwendung der Tetrachlorkohlenstoffmethode auf die Analyse der Mineralphosphate geht klar und unzweideutig einmal eine große Vereinfachung des Analysenganges, andererseits erst eine vollständige Sicherstellung der Genauigkeit der Resultate hervor. Solange die Phosphorsäure durch Ausfällung aus kompliziert zusammengesetzten Gemengen entfernt werden muß, solange werden auch infolge der vielen und starken Mitreißungen durch die Phosphatniederschläge die analytischen Gesamtwerte unsicher hin- und herschwanken.

Die unserem rationellen Verfahren noch anhaftenden Anfangsschwierigkeiten dürften unsere in der neuen Richtung fortgesetzten Versuche bald überwunden haben. Zu diesem Endzweck beschäftigen uns gegenwärtig die Analysen des Struvits, Wagnerits, Delvauxits, Lazulits, Wawellits, Amblygonits, Türkises, Kalkmanits, Tagilits, Xenotims, Monazits und anderer Vorkommen.

Eine besondere Arbeit über die Verflüchtigung der Wolframsäure aus künstlichen und natürlichen Wolframaten liegt bereits zur Publikation in diesem Journale bereit, und mit einer gleichartigen über die Analyse der Molybdate sind wir noch beschäftigt.

Die Verflüchtigung der Vanadinsäure im Tetrachlorkohlenstoffstrom, angewandt auf künstliche und natürliche Vanadate, haben Jannasch und Henry F. Harwood des Näheren untersucht für eine demnächstige ausführliche Abhandlung ebenfalls in diesem Journale.

Zur ungestörten Verarbeitung des mineralanalytischen Teiles der Phosphorsäureverflüchtigung usf. erlies der eine von uns eine vorläufige Mitteilung an anderer Stelle.¹⁾

Heidelberg, im April 1913.

¹⁾ Ber. 43, 3135 (1910).