

sammelt den Niederschlag, wäscht mit Wasser, wägt, glüht und bringt ebenfalls die Hälfte des Glührückstandes als Eisenoxyd + Thonerde in Anrechnung.

Es ist nicht zu verkennen, dass das Verfahren von Glaser, im Vergleich zu der vorhin angedeuteten Methode, wesentlich besser ist, indess kann ich aus den erwähnten Gründen mit der Bestimmung eines Gemenges von Eisenoxyd + Thonerde als Phosphate mich keineswegs befreunden und halte die Abscheidung und Wägung von Eisenoxyd und Thonerde, frei von Phosphorsäure oder von andern Verbindungen, für zuverlässiger und genauer. Nachstehend gestatte ich mir das Verfahren anzugeben, welches in unserem Laboratorium seit einer Reihe von Jahren bei Untersuchung von Rohphosphaten befolgt wird und genaue Resultate gibt.

Von der salzauren Lösung des Rohphosphates (5 g mit 50 cc Salzsäure von 1,12 sp. G. gekocht, dann mit Wasser zu 500 cc verdünnt) werden 100 cc (1 g der ursprünglichen Substanz entsprechend) pipettirt, durch Ammoniak alkalisch, dann durch Essigsäure schwach sauer gemacht. Das ausgeschiedene Eisen-Thonerde-Phosphat wird auf einem Faltenfilter gesammelt, die Wand des Becherglases einmal mit Wasser abgespritzt und dieses Wasser ebenfalls auf das Filter gegossen. Nach völligem Abtropfen der Flüssigkeit werfen wir das Filter nebst Inhalt in das vorhin benutzte Becherglas, giessen 150 cc Molybdänlösung hinzu, rühren die Mischung entweder 5 Minuten lang mittels eines mechanischen, durch eine Turbine getriebenen Rührapparates, oder wir erwärmen die Mischung einige Zeit im Wasserbade. Jetzt wird der gelbe, aus phosphormolybdänsaurem Ammon bestehende Niederschlag abfiltrirt, das Filtrat durch Ammoniak schwach alkalisch gemacht und 10 Minuten lang im Wasserbade erwärmt. Man sammelt Eisenoxyd + Thonerde auf einem kleinen Filter. Bisweilen ist der Niederschlag durch geringe Mengen von Molybdänsäure verunreinigt, und lösen wir zur völligen Entfernung derselben nochmals in Salzsäure, fällen in gleicher Weise wie vorhin durch Zusatz von Ammoniak und erhalten nun Eisenoxyd + Thonerde völlig frei von allen Beimengungen.

Über die Bestimmung des spezifischen Gewichtes von zähflüssigem, schaumigem Syrup und dgl.

Von

Dr. Ad. Genieser.

An den technischen Chemiker tritt in der Praxis häufig die Notwendigkeit heran, behufs Quotientenermittlung und dgl. das spec. Gew. von Melassen und ähnlichen zähflüssigen, viel Luftbläschen enthaltenden Syrupen zu ermitteln. Nun ist es aber That-sache, dass zwei derartige von verschiedenen Chemikern, oder sogar von demselben Chemiker (unabhängig von einander) ausgeführte Untersuchungen fast niemals genau übereinstimmen, was häufig zu Weitläufigkeiten und Missverständnissen führt. Aus diesem Anlass untersuchte Verf. schon vor längerer Zeit die am meisten in der Praxis angewandten Methoden der spezifischen Gewichtsbestimmung derartiger Syrups auf ihre Fehlerquellen, um diese möglichst beseitigen zu können.

Die Entlüftung eines schaumigen Syrups wird gewöhnlich in der Weise ausgeführt, dass man denselben in einem durch Glassstab verschlossenen Trichter längere oder kürzere Zeit im Wasserbade erhitzt. Zahlreiche Versuche mit verschiedenen schaumigen Ablaufsyrupen und dgl. ergaben, dass die Entlüftung auf diese Weise äusserst selten vollkommen ist; selbst nach 8 stündigem Erhitzen bis auf 100° zeigten fast alle Syrups in dünnem Strahl durch die Lupe betrachtet, noch recht zahlreiche Luftbläschen, ausserdem zeigte auch die Gewichtsbestimmung vor und nach dem Erhitzen, dass schon nach kurzer Erwärmungsdauer (1/2 Stunde) merkbarer Wasserverlust eingetreten war, mithin dieses Verfahren für genauere Bestimmungen unbrauchbar ist. Durch folgendes Verfahren werden dagegen stets unter sich übereinstimmende und fast wissenschaftlich genaue Resultate erzielt.

Von dem durch mässiges Erwärmen dünnflüssig gemachten und mittels Durchsieben durch ein Drahtnetz von Unreinigkeiten befreiten Syrup wird ein Pyknometer ungefähr $\frac{2}{3}$ gefüllt und nach dem Erkalten gewogen. Es wiege z. B. leer 24,6506 g, mit Syrup 79,4420 g, enthält mithin 54,7914 g Syrup. Das Pyknometer wird alsdann vorsichtig in einem Ölbad oder besser Salzbade (von derartiger Concentration, dass seine Siedetemperatur etwas höher als die des Syrups ist) bis zum vollständigen Kochen

des Syrups erhitzt und einige Augenblicke auf dieser Temperatur erhalten, wobei sämmtliche Luft an die Oberfläche steigt und dort eine sehr dünnwandige Blasendecke bildet. Nach dem Erkalten auf $17,5^{\circ}$ wird etwas destillirtes Wasser zugesetzt, welches nach wenigen Minuten die dünnen Blasenwandungen auflöst und dadurch die Luftblasen zum Aufsteigen und Verschwinden bringt, während unter dem klaren, nur sehr wenig gelöste Stoffe enthaltenden Wasser der jetzt vollkommen luftfreie Syrup verbleibt, ohne sich weiter zu lösen. Das Pyknometer wird nun vollständig mit Wasser von $17,5^{\circ}$ aufgefüllt und gewogen. Wieg es z. B. 89,7660 g, so wurden ausser dem verdampften Wasser 89,7660 — 79,4420 = 10,3240 g Wasser zugesetzt. Falls das Pyknometer überhaupt 50 g Wasser von $17,5^{\circ}$ fasst, so nahm der Syrup den gleichen Raum wie 50 — 10,324, also 39,676 g Wasse rein, mithin ~~ist sein spec.~~ Gewicht = 54,7914 : 39,676, also = 1,38097.

Zuckerraffinerie Halle.

Beitrag zur Kenntniss der Bildung einiger Fluorsalze und deren industrieller Werth.

Von

Max Netto.

Das für die chemische Industrie sowie für die Metallurgie wichtigste Fluorsalz, welches in der Natur sich findet, ist bekanntlich der Kryolith, $6 \text{ Na F. Al}_2\text{F}_6$.

Er dient bekanntlich zur Darstellung von Thonerde und ihren Salzen, sowie von Natron und Soda. Einfache Fluoride lassen sich leicht aus ihm, oder mit seiner Hülfe darstellen — Fluornatrium, Fluoraluminium, Fluormagnesium u. dgl. und zur Bereitung von Alaun, sowie von Flusssäure bietet er ein geeignetes Material.

Bei der Glas- und Emailleherstellung, sowie zur Erzeugung künstlicher Steine (Marmor) spielt er eine hervorragende Rolle und zur Aluminiumdarstellung findet er ausgedehnte Verwendung.

Da nun der Kryolith, soviel bis jetzt bekannt, in mächtigen Lagern nur in Südgrönland sich findet, und sein Handel durch diesen Umstand monopolisiert ist, so ist natürlich die Herstellung eines künstlichen Kryolithes Gegenstand von Versuchen gewesen, die wohl auch den angestrebten Erfolg erzielt haben, deren Rentabilität aber deshalb zweit-

felhaft ist, weil dabei die Darstellung von Fluornatrium in erster Linie zu erfolgen hat. Da jedoch dieses Salz — abgesehen von der Aluminiumdarstellung aus Kryolith mittels Natrium — bei keiner Industrie als Nebenproduct fallen dürfte, so ist seine Herstellung, wie wir sehen werden, kostspielig.

Durch Schmelzen des Fluornatriums nun mit Chloraluminium und Auswaschen der Schmelze erhält man Kryolith und Kochsalzlösung (Engl. Patent. G. Forster). Durch Schmelzen desselben mit schwefelsaurer Thonerde bildet sich Kryolith und schwefelsaures Natron. (Winkler.)

Durch Behandlung desselben mit Thonerdehydrat entsteht Kryolith und Thonerdenatron ($3 \text{ Na}_2\text{O. Al}_2\text{O}_3$ — Schuch), und kann dieses nach dem Auslaugen durch Einleiten von Kohlensäure wieder in Thonerde und kohlensaures Natron verwandelt werden¹⁾.

Durch Vermengen der wässrigen Lösung von Fluornatrium endlich mit der wässrigen Lösung von Thonerdesulfat scheidet sich Fluoraluminiumhydrat aus, welches durch Schmelzen mit Fluornatrium in Kryolith umgewandelt werden kann.

Es ist nun eigenthümlich, dass auch mit den entsprechenden Magnesiumsalzen das Fluornatrium ganz analoge Verbindungen einzugehen vermag, wie mit den Aluminiumsalzen.

Durch Schmelzen des sechsfach gewässerten Chlormagnesiums mit Fluornatrium — bei Gegenwart von etwas Chlornatrium oder Chlorammonium zu Vermeidung der Bildung basischen Salzes, entsteht ein Doppelsalz, auf das wir noch zurückkommen werden²⁾.

Die wässrigen Lösungen von Fluornatrium und schwefelsaurer Magnesia fällen amorphes Fluormagnesiumhydrat.

Beim Kochen von Fluornatrium mit Magnesia und Wasser bildet sich die dem Chiolith, $3 \text{ Na F. Al}_2\text{F}_6$ entsprechende Magnesiumverbindung $3 \text{ Na F. Mg}_3\text{F}_6$ (Tissier).

Beim Schmelzen endlich von schwefelsaurer Magnesia mit Fluornatrium (unter

¹⁾ Der durch Schmelzen von Fluornatrium und Thonerdehydrat erhaltene Kryolith ist amorph und optisch inaktiv. Auch der bei der Aluminiumdarstellung in der Schlacke unzersetzt zurückbleibende Kryolith, in dem allerdings ein Theil des Fluornatriums durch Fluorsilicium ersetzt zu sein pflegt, ist amorph. Beiläufig bemerkt ist er von äusserst feinen Nadelchen — wahrscheinlich Silicium — durchsetzt, die nach optischen Eigenschaften zu schliessen, tetragonal oder hexagonal sind.

²⁾ Bei Anwendung von ebensoviel Kochsalz als Fluornatrium bilden sich dagegen nach F. Röder dünne vierseitige Nadeln von Fluormagnesium.