

Molybdän	Citrat	Molybdän	Citrat
0,2808	0,2812	0,1740	0,1736
0,2778	0,2796	0,1431	0,1427
0,2732	0,2750	0,1082	0,1083
0,2642	0,2648	0,1054	0,1074 ¹³⁾
0,2411	0,2413	0,1032	0,1018
0,2385	0,2402	0,1028	0,1008
0,1792	0,1790	0,1010	0,1000
0,1763	0,1759		

Anwendung eines dementsprechenden Überschusses von Magnesialösung¹⁴⁾). Den habe ich als Ergebniss der vorstehenden Versuche noch beizufügen:

1. Das Aufschliessen der Phosphate mit **Salzsäure** hat für die Citratsfällung den Nachtheil, dass der erhaltene Niederschlag mit **Kieselsäure** stark verunreinigt wird; die Menge der mitgefällten Kieselsäure beträgt immer mehrere Milligramme, dieselbe ist aber ausserdem die directe Veranlassung zu einer grösseren Verunreinigung mit Salzen.

2. Das Aufschliessen mit **Schwefelsäure** ergibt eine kieselsäurearme Lösung, trotzdem ist anzunehmen, dass jeder Niederschlag mit mindestens 1 mg SiO_2 verunreinigt ist.

3. Auch bei bedeutendem Überschuss von Ammonicitrat und sehr geringem Kalkgehalt der Lösung (Superphosphate) enthält der geglühte Niederschlag mehrere Milligramme CaO als Pyrophosphat und ist der dadurch bedingte Plusfehler des gewogenen $\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_7$ auf 1 bis 2 mg zu schätzen.

4. Die Gegenwart von Mangansalzen übt denselben Einfluss und kann die Verunreinigung des geglühten Niederschlages mit **Manganpyrophosphat** unter Umständen (der Schwerlöslichkeit des Manganammonphosphats entsprechend) sehr bedeutend werden.

5. Die Verunreinigung des Niederschlages durch **Eisenoxyd** und **Thonerde** ist in kieselsäurearmen, schwefelsäuren Lösungen der Phosphate sehr gering, auch bei Gegenwart grosser Mengen dieser Oxyde; dieselben verzögern jedoch die Ausfällung.

6. Eine geringe Verunreinigung des Niederschlages mit **Magnesiahydrat** ist bei der Citratsfällung immer zu erwarten; dieselbe ist am geringsten, wenn in ammoniakalischer Lösung (2,5 Proc. NH_3) gefällt wird, und kann nur bei Fällungen in annähernd neutraler Lösung und bei Gegenwart grösserer Mengen von Alkalosalzen bedeutend werden.

7. Allen diesen Verunreinigungen steht die unvollständige Ausfällung der Phosphorsäure gegenüber, welche im günstigen Falle 1 bis 2 mg $\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_7$ entspricht.

¹³⁾ Kalisuperphosphat mit 10,28 Proc. K_2O .

¹⁴⁾ Vergl. diesbezügl. auch David Lindo. Chem. News 48; Jahresb. für Agricul. 1883. S. 318.

8. Bei Controlirung der Citratsfällung durch die Molybdänmethode ist bei kiesel-säurereichen Substanzen auf die Aufschliessmethode Rücksicht zu nehmen.

Bei Anwendung der Citratmethode für die Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure der Superphosphate dürfte nach vorstehenden Vergleichsanalysen die Differenz gegen die Molybdänmethode im maximum ± 2 mg = $\pm 0,128$ Proc. betragen und Minusfehler hauptsächlich bei niedrigem Phosphorsäuregehalt zu erwarten sein. (Vorschrift: 1 g Substanz, 5 g Citronensäure, 25 cc Magnesia, Ammoniakgehalt der Fällungsflüssigkeit 2,5 Proc.)

Für Thomaschlacken und Rohphosphate hat man auch beim Arbeiten mit schwefelsauren Lösungen einen Plusfehler zu erwarten, der in Kieselsäure- und Mangan-armen Lösungen sehr gering sein kann für dessen Grösse sich indess kein DurchschnittsWerth feststellen lässt.

Bonn, Laboratorium der landwirthschaftlichen Versuchs-Station.

Eine neue Methode zur Bestimmung der Ferrocyanalsalze und des Gehaltes der Blutlaugenschmelze.

Von

R. Zaloziecki.

Auf Veranlassung von Prof. Lunge habe ich Versuche über die Möglichkeit der Umwandlung des Ferrocyanatnatriums in Ferrocyankalium angestellt in der Voraussetzung, die Fabrikation des Blutlaugensalzes etwa in der Art abändern zu können, dass ursprünglich nicht das Kalium-, sondern das Natriumsalz dargestellt werden sollte — man also die theuere Potasche bei der Schmelze durch die billige Soda ersetzen durfte. Dieser Vortheil wäre nicht gering anzuschlagen, wenn man bedenkt, dass 3 bis 4 mal so viel Potasche in den Process eingeführt wird, als später in Form des Blutlaugensalzes aus der Fabrikation austritt und dass dabei bis zu 1,5 Th. Potasche in Folge anderweitiger Umsetzungen bei der Fabrikation verloren gehen. Da eine directe Umwandlung des Natrium- in das Kaliumsalz unwahrscheinlich erschien, hat Prof. Lunge dieselbe indirect durch Vermittlung des Zinksalzes ausführen wollen, nachdem bereits Newall und Sisson¹⁾ sich des Zinksalzes zur Ab-

¹⁾ J. Soc. Ind. 1887. S. 349. Fischer's Jahresb. 1887. S. 531.

scheidung des Ferrocyanatiums aus den Sodalaugen bedient hatten. Die Zersetzung des Natriumsalzes sollte mit Zinkcarbonat unter Einleiten von Kohlensäure bewerkstelligt und das gefällte Zinkeisencyanür weiter direct oder indirect in das Kaliumsalz verwandelt werden. Die ausgeführten Versuche ergaben jedoch negative Resultate, indem bereits bei der Durchführung der ersten Aufgabe, die der Umsetzung des Ferrocyanatium in Ferrocyanzink mit Hülfe von Zinkcarbonat und Kohlensäure zwar eine vollständige Fällung des Ferrocyan erfolgte, der entstehende Niederschlag jedoch stets natronhaltig war, wie überhaupt die Entfernung des Natriums aus dem Niederschlage sich in einer technisch brauchbaren Weise auf diese Art kaum durchsetzen lässt.

Dagegen habe ich im Laufe der Versuche die Wahrnehmung gemacht, dass eine richtige Anpassung dieses Verfahrens eine durchaus einfache und brauchbare Methode zur Untersuchung der Ferrocyanalsalze und der Bestimmung der Ausbeute der Bluttaugensalzschmelze abgeben kann. Wie bereits mitgetheilt, werden aus der Lösung des Ferrocyanatiums und ebenso des Ferrocyaniums die Ferrocyanalsalze durch Zinkcarbonat und Einleiten von Kohlensäure vollständig in der Form von Zink-, Alkali-, Ferrocyan - Doppelsalzen ausgefällt. Die durch das Zink ausgeschiedene äquivalente Menge Natrium oder Kalium aus den Ferrocyanalsalzen setzt sich in Natrium- bez. Kaliumcarbonat um, kann leicht nach alkalimetrischen Methoden bestimmt werden und gestattet, sofern dieselbe zu der ursprünglichen Menge des Ferrocyanalsalzes in einem bestimmten und bekannten Verhältnisse steht, die Aufstellung einer quantitativen Bestimmungsmethode für das letztere. Die erste Aufgabe war daher die Feststellung dieser Beziehungen oder mit anderen Worten die Untersuchung, ob und unter welchen Bedingungen sich constante Doppelsalze bilden. Die angestellten Versuche haben diesbezüglich bejahend entschieden und ich führe vor der Zusammenstellung der Resultate erläuternd die Art und Weise der Ausführung an.

Der Untersuchung habe ich Kalium- und Natriumferrocyanür unterworfen und dieselben vor der Anwendung gereinigt und zwar zuerst durch Fällen mit Alkohol aus wässriger Lösung und nachheriges zweimaliges Umkristallisiren. Von beiden Salzen wurden $\frac{1}{10}$ Normallösungen bereitet durch Abwägen von 42,2 g Kalium- ($K_4 Fe (CN)_6 + 3 H_2 O = 422$) und 48,4 g Natriumsalz ($Na_4 Fe (CN)_6 + 10 H_2 O = 484$) und Auflösen zu einem Liter; zu den einzelnen Versuchen entnahm

ich je 50 cc = 2,11 g Kalium- und 2,42 g Natriumsalz. Das verwendete Zinkcarbonat habe ich durch Fällen von Zinksulfat mit Soda unter Erhitzen als basisches Carbonat dargestellt, in welcher Form dasselbe sich sehr leicht absetzt und in kurzer Zeit vollkommen ausgewaschen werden kann, während bei kalter Fällung man tagelang mit dem Auswaschen beschäftigt wird. Um annähernd die Mengen des zuzusetzenden Zinkcarbonats zu erfahren, habe ich aus 100 g krystallisiertem Zinksulfat auf obige Weise dargestelltes Zinkcarbonat in feuchtem Zustande gewogen und in einem gut schliessenden Glase aufbewahrt und war so in den Stand gesetzt, die einem abgemessenen Theile Zinkcarbonat entsprechende Menge Zink zu bestimmen. Es ist daher auch in den Beleganalysen die angewendete Zinkcarbonatmenge durch das darin enthaltene Zink ausgedrückt, doch muss ich im voraus bemerken, dass dasselbe stets im grossen Überschusse angewendet wurde und dass ein grosser Überschuss von keinem Einflusse auf die Resultate war, so dass man den Zusatz bedeutend herabsetzen könnte. Den anfänglichen Proben mit reinen Ferrocyanalsalzen folgten solche mit Zusätzen von kohlensauren Alkalien in wechselnden Mengen, aber stets im Überschusse gegenüber den Ferrocyanalsalzen und anderen zugesetzten Bestandtheilen der Bluttaugensalzschmelze wie: Schwefelalkalien, Rhodansalzen, Sulfaten, um die Beeinflussung derselben bei der Untersuchung zu erfahren.

Die Versuche wurden so ausgeführt, dass in ein Kölbchen die abgemessenen Mengen Ferrocyanlösungen, bez. die anderen oben angeführten Stoffe und eine gewogene Menge Zinkcarbonat eingegeben und durch $\frac{1}{2}$ bis 1 Stunde mit Kohlensäure behandelt wurden. Das Einleiten der Kohlensäure soll so lange geschehen, bis die ursprünglich deutlich gelbe Farbe verschwindet, was sich unschwer beobachten lässt — eventuell nimmt man eine Prüfung der klaren Lösung mit Ferrisalzen auf die Bildung des Berliner Blaus vor, doch ist die Umsetzung für gewöhnlich in $\frac{1}{2}$ Stunde beendigt. Darauf muss der Inhalt des Kölbchens durch kurze Zeit zum Kochen erhitzt werden, um das gebildete und gelöste Zinkbicarbonat zu zersetzen. (Die Zersetzung des Zinkbicarbonates erfolgt vollständig durch etwa 10 Minuten langes Kochen, wie ich mich durch Versuche überzeugt habe.) Nach dem Abkühlen füllte ich in einen 250 cc-Kolben um und nach dem Abfiltriren durch ein trockenes Filter titrierte ich je 50 cc des Filtrates mit Schwefelsäure, (von der 1 cc 0,01 g $Na_2 CO_3$ und 0,01308 g

K_2CO_3 entsprach) und Methylorange als Indicator.

Ferner wurden die Versuche dahin abgeändert, dass statt der kalten Behandlung mit Kohlensäure dieselbe in die erhitze Lösung eingeleitet wurde, wodurch die Operation vereinfacht erschien, da das nachherige Kochen entfiel.

Versuche: Mit Kaliumsalz.

- 1) 50 cc = 2,11 g K_4FeCy_6 mit 20 g Zinkcarbonat = 2,25 g Zink — durch eine Stunde Kohlensäure eingeleitet kalt — darauf 10 Minuten gekocht — aufgefüllt zu 250 cc, davon 50 cc = 0,422 g mit Schwefelsäure titriert. Verbraucht 14,0 cc.
- 2) wie 1). Kohlensäure kalt durch $\frac{1}{2}$ Stunde eingeleitet. Verbraucht 14,1 cc Säure.
- 3) wie 2). Verbraucht 13,8 cc Säure.
- 4) Das Einleiten von Kohlensäure unter Erhitzen durch $\frac{1}{2}$ Stunde ausgeführt. Sonst wie die anderen. Verbraucht 14,05 cc Säure.
- 5) wie 4). Verbraucht 14,0 Säure.

Mit Natriumsalz.

- 6) 50 cc = 2,42 g Na_4FeCy_6 und 20 g Zinkcarbonat = 2,25 g Zink, durch $\frac{1}{2}$ Stunde Kohlensäure eingeleitet, darauf 10 Minuten gekocht, aufgefüllt zu 250 cc, davon 50 cc = 0,484 g mit Säure titriert. Verbraucht 11,8 cc.
- 7) wie 6). Verbraucht 12,0 cc Säure.
- 8) Das Einleiten von Kohlensäure unter Erhitzen vorgenommen, sonst wie früher. Verbraucht 13,9 cc Säure.
- 9) wie 8). Verbraucht 14,15 cc Säure.
- 10) wie 8) und 9). Verbraucht 14,05 cc Säure.

Mit Zusatz von kohlensauren Alkalien.

Mit Kaliumsalz.

- 11) 50 cc = 2,11 g K_4FeCy_6 + 20 cc = 2,206 g K_2CO_3 und 20 g Zinkcarbonat durch eine Stunde mit Kohlensäure behandelt, 10 Minuten gekocht und auf 250 cc gebracht, davon 50 cc zurücktitriert. Verbraucht 13,9 cc Säure nach Abzug für die zugesetzte Menge K_2CO_3 .
- 12) 50 cc = 2,11 g K_4FeCy_6 + 40 cc = 4,412 g K_2CO_3 + 20 g Zinkcarbonat behandelt wie 11). Verbraucht 14,2 cc Säure.
- 13) wie 12) die Fällung mit Kohlensäure beim Erhitzen bewerkstelligt. Verbraucht 14,0 cc Säure.

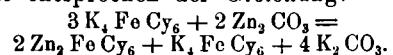
Mit Natriumsalz.

- 14) 50 cc = 2,42 g Na_4FeCy_6 + 20 cc = 2,0 g Natriumcarbonat + 20 g Zinkcarbonat kalt gefällt mit Kohlensäure — sonst wie früher. Auf 50 cc verbraucht 11,85 cc Säure nach Abzug für die ursprünglich zugesetzte Menge Soda.
- 15) wie 14) jedoch mit der doppelten Menge Soda. Verbraucht 12,1 cc Säure.
- 16) Die Fällung nach Zusatz der Soda-Menge wie in 15) unter Erhitzen ausgeführt. Verbraucht 13,95 cc Säure.
- 17) wie 16). Verbraucht 13,9 cc Säure.
- 18) wie 17). Verbraucht 14,0 cc Säure.

Vergleicht man diese Resultate, die Zahlen für die Titirung nach bewirkter

Zersetzung des Alkaliferrocyanürs, d. i. für das gebildete Alkalicarbonat, so findet man eine vollständige Übereinstimmung derselben untereinander, mit Ausnahme der Versuche mit Na_4FeCy_6 , wenn die Zersetzung kalt vorgenommen wurde. Dieser Fall soll uns jedoch nicht weiter hier beschäftigen; dagegen darf man wohl aus der Übereinstimmung der Resultate bei der Zersetzung der Ferrocyanalkalialze durch Zinkcarbonat und Kohlensäure in der Hitze, den Schluss ziehen, dass die Reaction stets gleichmässig vor sich geht, somit sich stets ein und dieselbe Doppelverbindung von Zinkalkaliesencyanür bildet, und eine äquivalente Menge Alkalicarbonat aus der Zersetzung hervorgeht. Auf Grund der Versuchszahlen kann man die Formel für die Doppelverbindung ableiten und die Zersetzungsgleichung formuliren, wenn als Durchschnitt sämmtlicher Versuche, mit Ausschluss der mit Natriumsalz in der Kälte ausgeführten, also der No. 6, 7, 14, u. 15, rund die 14 cc $\frac{x}{n}$ Säure äquivalente Menge Alkalicarbonat für je 10 cc $\frac{1}{10}$ n Alkaliferrocyanür betrachtet wird und soll auch die weitere Auseinandersetzung auf dieser Grundlage geschehen.

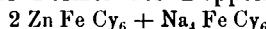
Je 10 cc $\frac{1}{10}$ n K_4FeCy_6 entsprechen 0,422 g K_4FeCy_6 + 3 H_2O und würden bei vollständiger Zersetzung 0,276 g K_2CO_3 ergeben: — thatsächlich sind gebildet worden 0,182 g K_2CO_3 (14 . 0,01308, da 1 cc $\frac{x}{n}$ Säure = 0,01308 K_2CO_3 entspricht). Somit steht die wirklich ausgeschiedene Kaliummenge zu der Gesamtmenge in K_4FeCy_6 wie 182 : 276, — die ausgetretene Menge zu der im Doppelsalze verbleibenden wie 182 : 94. Abgekürzt gestaltet sich dieses Verhältniss im ersten Falle wie 2 : 3, im zweiten wie 2 : 1, oder mit anderen Worten aus 3 Mol. K_4FeCy_6 sind 2 Mol. Zn_2FeCy_6 geworden und 1 Mol. ist unzersetzt geblieben. Die Formel des Doppelsalzes wäre demnach $2Zn_2FeCy_6 + K_4FeCy_6$ und die Zersetzung würde entsprechen der Gleichung:



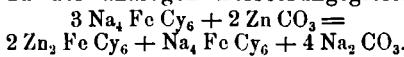
Zu denselben Formeln wird man geführt bei Betrachtung der Zersetzung des Na_4FeCy_6 unter Erhitzen. Aus den Versuchen No. 8, 9, 10, 16, 17 und 18 ergibt es sich, dass für je 10 cc $\frac{1}{10}$ normal Na_4FeCy_6 = 0,484 g im Durchschnitt die 14 cc $\frac{x}{n}$ Säure äquivalente

Menge Na_2CO_3 d. i. 0,14 g (1 cc $\frac{x}{n}$ Säure = 0,01 g Na_2CO_3) sich bildet. Würde alles Natrium aus Na_4FeCy_6 in Form von Na_2CO_3 ausgeschieden worden sein, so hätte man

0,212 g Na_2CO_3 nach Beendigung der Reaction finden müssen. Thatsächlich hat sich demnach auch in diesem Falle ein Doppelsalz gebildet und steht die ausgeschiedene Menge Natrium zu der Gesamtmenge in $\text{Na}_4\text{Fe Cy}_6$ wie 140 : 212, zu der im Doppelsalze verbliebenen wie 140 : 72. Abgekürzt führen diese Zahlen auf das analoge Verhältniss, wie beim Kaliumsalz und zwar auf 3 : 2 im ersten und 2 : 1 im zweiten Fall, oder zu der Formel des Doppelsalzes

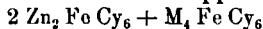


und zu der analogen Zersetzungsgleichung:



Eigenthümlicher Weise wird beim Einleiten von Kohlensäure in die kalte Lösung von $\text{Na}_4\text{Fe Cy}_6$ nicht dieses Doppelsalz, sondern ein anderes zinkürmeres gebildet, wie man aus den Versuchen No. 6, 7, 14 und 15 entnehmen muss, da beim Zurücktitriren eine geringere Menge gebildeten Natriumcarbonats angezeigt wird, welche am meisten der Formel $4 \text{Zn}_2\text{Fe Cy}_6 + 3 \text{Na}_4\text{Fe Cy}_6$ angenähert ist.

Doch wird dieser Fall uns nicht weiter interessiren, denn um die Methode gleichförmiger und allgemeiner zu machen, wird derselben die Bildung der aus Vorhergehendem abgeleiteten Formel des Doppelsalzes



zu Grunde gelegt mit der Voraussetzung, dass die Fällung unter allen Umständen heiss vorgenommen werden sollte.

Nachdem das Prinzip der Methode derart festgestellt worden ist, erübrigte die Prüfung derselben auf ihre Anwendbarkeit für die Untersuchung der Blutlaugenschmelzen auf den Gehalt an Ferrocyanalkalium. Ich bereitete mir, da eine frische Blutlaugensalzschmelze nicht zur Hand war (und in einer länger gelagerten der Gehalt bedeutend zurückgeht) eine künstliche Mischung, die neben einer genau bekannten Menge Ferrocyanalkalium die wichtigsten Bestandtheile der Schmelze in annähernd wirklichen Verhältnissen enthielt und unterwarf solche der Gehaltsbestimmung.

Die Mischung wurde bereitet aus:

6,6196 g	$\text{K}_4\text{Fe Cy}_6$	+ 3 H_2O
20,0	- roher Potasche	
1,0	- Rhodankalium	
1,0	- Schwefelkalium	
2,0	- Kaliumsulfat	

und in 100 cc Wasser gelöst. Die Lösung enthielt in 100 Th. 5,7726 g wasserfreies $\text{K}_4\text{Fe Cy}_6$ und entsprach etwa 20 Proc. Blutlaugensalz in der Schmelze. Zur Bestimmung wurden 50 cc verwendet, nachdem zuvor die Gesamtkalinität mit Methylorange festgestellt worden.

Die Ausführung geschah wie bei den früheren Versuchen. Auf 50 cc Lösung wurden 20 g Zinkcarbonat genommen, $\frac{1}{2}$ Stunde Kohlensäure unter Erhitzen eingeleitet, der Inhalt auf 250 cc aufgefüllt, und 50 cc davon entsprechend 0,57726 g wasserfreies $\text{K}_4\text{Fe Cy}_6$ mit Säure zurücktitriert, nachdem die für die ursprüngliche Alkalinität bestimmten cc Säure auf einmal einlaufen gelassen wurden. Als Mittelzahl bei der Titrirung der durch die Umsetzung gebildeten Potasche sind 22 cc Säure gefunden worden, welche 0,2877 g Kaliumcarbonat entsprechen. Multiplicirt man diese Zahl mit dem Coefficienten für das krystallisirte Kaliumferrocyanür (welcher aus der Zersetzungsgleichung sich ableitet, wenn man die Äquivalente von $3 \text{K}_4\text{Fe Cy}_6 + 3 \text{H}_2\text{O} = 1266$ dividirt durch die Äquivalente von $4 \text{K}_2\text{CO}_3 = 552$) d. i. 2,3, so bekommt man $0,2877 \cdot 2,3 = 0,66174$ statt der genommenen 0,66196. Multiplicirt man dagegen mit dem Coefficienten für das wasserfreie Salz (der durch Division der Äquivalente von $3 \text{K}_4\text{Fe Cy}_6 = 1104$ durch das Äquivalent von $4 \text{K}_2\text{CO}_3 = 552$ ausgerechnet wird) d. i. mit 2,0, so bekommt man $0,2877 \cdot 2 = 0,5755$ statt 0,57726 g wasserfreies Salz.

Interessant ist noch die Beobachtung, dass Alkalisulfate und auch Chloride im Überschuss die Bildung einer zinkreicheren Verbindung bewirken und dass der Einfluss derselben aufgehoben wird durch einen Überschuss von Alkalicarbonat, so dass bei einem Überschuss von Alkalisulfat und einer äquivalenten Menge Alkalicarbonat die bereits vorgeführten Bildungsverhältnisse sich zeigen, d. i. dasselbe Doppelsalz entsteht. Es ist das ein bemerkenswerther Fall des Einflusses positiver und negativer Salze auf die Substitution der Metalle; doch soll hier darauf nur andeutungsweise hingewiesen werden — die Thatsache selbst hat insofern Bedeutung, als bei käuflichem Blutlaugensalz man auf einen Gehalt von Sulfaten Rücksicht nehmen muss, da dasselbe öfters damit verunreinigt erscheint²⁾). In solchen Fällen muss man eine überschüssige Menge Kalium- oder Natriumcarbonat von bekanntem Titer bei der Zersetzung mit Zinkcarbonat zusetzen, anderenfalls man zu hohe Resultate bekommt.

Die Anwendung der beschriebenen Methode auf die Untersuchung der Blutlaugensalzschmelze wird sich folgendermassen gestalten. Man wägt 10 g Schmelze, löst in 100 cc Wasser³⁾, bestimmt in 25 cc davon die

²⁾ Graham, Otto. Ausf. L. der Chemie 1889. S. 650.

³⁾ Bei genauem Arbeiten müsste man das Volumen des Rückstandes in Betracht ziehen. Nach

Alkalinität mit Normalsäure und Methylorange, nimmt 50 cc in ein Kölbchen zur Untersuchung, versetzt mit 10 g feuchtem Zinkcarbonat (diese Menge sollte für alle Fälle selbst für die reichsten Blutlaugensalzschmelzen genügen) und leitet durch $\frac{1}{2}$ Stunde unter Erhitzen Kohlensäure ein, füllt den Inhalt nach dem Erkalten in einen 100 cc-Kolben um und titriert die Hälfte davon mit $\frac{1}{10}$ -Normalsäure, nachdem man zuvor die für die Alkalinität des Schmelzeauszuges gefundene cc Anzahl Säure (welche, weil bei Einhaltung dieser Volumenverhältnisse derselbe Grad der Verdünnung vorhanden, der für 25 cc Schmelzelösung gefundenen gleich ist) zugesetzt hat.

Statt dessen könnte man, bei gefärbten Schmelzelösungen, wenn der Farbenumschlag nicht deutlich zu erkennen wäre, auch so verfahren, dass die Lösung genau mit verdünnter Schwefelsäure neutral gemacht wird und derselben vor der Zersetzung mit Zinkcarbonat 20 cc normal-kohlensaures Alkali zugesetzt werdeu. Das Zurücktitiren bietet gar keine Schwierigkeiten, weil die Flüssigkeit nach der Zersetzung vollständig farblos geworden ist.

Hat man die Säure so gestellt, dass 1 cc derselben 0,001 g Kaliumcarbonat beansprucht, so werden die Anzahl cc der beim Zurücktitiren verbrauchten Säure mit den Coefficienten 0,23 für wasserhaltiges oder mit 0,2 für wasserfreies $K_4 Fe Cy_6$ multiplizirt und geben vervierfacht die Procente $K_4 Fe Cy_6$ in der Schmelze an, sonst müssten die cc auf Gramme Kaliumcarbonat und weiter auf Blutlaugensalz umgerechnet werden.

Es braucht kaum hinzugefügt zu werden, dass Rhodankalium sich mit Zinkcarbonat nicht umsetzt und gegen Methylorange sich indifferent verhält; dagegen wandelt sich in der alkalischen Lösung das Schwefelkalium um in Schwefelzink und Kaliumcarbonat. Diese Umsetzung hat jedoch insofern keinen Einfluss auf die Resultate, als dadurch die Gesammtalkalinität mit Methylorange bestimmt nicht verändert wird, weil dasselbe, wie bekannt, nur die Basis indicirt.

Das von mir beschriebene Verfahren ist im Principe und in der Ausführung sehr einfach, da es zu einer gewöhnlichen alkalimetrischen Bestimmung reducirt wird, es beansprucht wenig Zeit und liefert übereinstimmende Resultate. Vor dem von Zulkowsky angegebenen, dem es insofern sich anschliesst, als dasselbe auch auf Bildung

Zulkowsky (Jahresb. 1883) ist dasselbe bei Anwendung von viel Schrenz zur Blutlaugensalzschmelze bedeutend und wurde von ihm auf 8 cc gefunden.

von Zinkdoppelsalzen sich gründet, jedoch in der Ausführung von demselben grundverschieden ist, hat es den Vorzug, dass es keine besonderen Normalflüssigkeiten erfordert und die immerhin missliche Tüpfelbestimmung vermeidet. Leschhorn (d. Z. 1888 S. 616) zersetzt die ferrocyanhaltende Lösung mit carbonatfreiem Zinkoxyhydrat und bestimmt das dabei gebildete Ätzkali mit einer neutralen, titrirten Lösung von Zinkkaliumsulfat und Phenolphthalein. Die Vorbereitungen zur Analyse sind umständlich und eine alkalimetrische Bestimmung mit Zinksulfat sogar bedenklich, so dass dieses Verfahren sich nicht eingeführt hat.

Meine Methode ist richtiger, als das ursprüngliche Titrirverfahren von de Haen mit Kaliumpermanganat und von Bohlig mit Hülfe von Kupferlösung, mit welchen der Gehalt an Blutlaugensalz immer zu hoch gefunden wird, bei dem ersten in Folge der Anwesenheit anderer oxydablen Bestandtheile, bei dem zweiten in Folge der Schwefelverbindungen; dagegen ist dieselbe einfacher wie die beiden modifirten Verfahren.

In neuerer Zeit haben die Reinigungsmassen der Gasfabriken grosse Bedeutung erlangt und werden im Handel nach dem Gehalte an Berlinerblau ($Fe_7 Cy_{18}$) oder krystallisirtem Blutlaugensalz verkauft. Die Bestimmung des Ferrocyan in gebrauchten Reinigungsmassen bietet einige Schwierigkeiten und haben für diesen Zweck Knublauch (d. Z. 1889 S. 402) die Bohlig'sche, Moldenhauer und Leybold (das.) die de Haen'sche Methode abgeändert, welche in dieser verbesserten Form, besonders die letztere richtig sind. — Es lässt sich jedoch voraussichtlich auch meine Methode auf eine einfache Weise für diesen Zweck anpassen und hoffe ich demnächst darüber ausführlicher zu berichten.

Zürich, chem.-techn. Laboratorium des eidgenos. Polytechnicums.

Zur Bestimmung und Trennung des Tellurs.

Von

Ed. Donath in Brünn.

In Folge des selteneren und auf bestimmte Orte beschränkten Vorkommens von Tellur und da dasselbe bisher keine nennenswerthe Anwendung gefunden hat, gehört die Bestimmung und Trennung desselben zu den selteneren Fällen der analytischen Praxis.