

## Über die Bestimmung der salpetrigen Säure im Natriumnitrit.

Von

O. Reitmair und A. Stutzer.

Die Mittheilung von G. Lunge (S. 629 d. Z.) veranlasst uns, zunächst unsere Genugthuung darüber auszusprechen, dass auf einen der Schäden unserer „technischen Analyse“ von berufener Seite nachdrücklich hingewiesen wird. Es handelt sich um analytische Methoden, welche durch keine Vereinbarung geschützt, in der analytischen Praxis nicht an der Stelle stehen, welche ihnen gebührt. Es ist ja das Verdienst unserer Zeit, viel Material zur kritischen Sichtung der analytischen Methoden zusammenzutragen, aber dem raschen Erfolg dieser Arbeit steht die Reichhaltigkeit des Stoffes entgegen und die Schwierigkeit, einem unanfechtbaren positiven Resultat in Kürze auch die ihm zukommende allgemeine Anerkennung zu erringen. Es sind besonders für die Handhabung der technischen Analyse so viele Gesichtspunkte maassgebend, dass eine klar erkannte und im Stillen anerkannte wissenschaftliche Meinung bei der Anwendung in der Praxis nur zu häufig den mannigfachsten Einwänden begegnet, deren klare, ziffermässige Beilegung eine nothwendige Verzögerung der Angelegenheit und manchmal Verschleppung derselben zur Folge hat.

Der vorliegende Fall der Nitritanalyse bringt uns eine Angelegenheit in's Gedächtniss, deren Entscheidung uns vor mehreren Jahren aus oben erwähnten Gründen Schwierigkeiten bereitete. Es lagen bedeutende Analysendifferenzen verschiedener Handelschemiker vor, über deren wahrscheinliche Gründe wir uns bald Klarheit verschafften.

Die fraglichen Natriumnitritmuster, im hiesigen Laboratorium untersucht, ergaben nach Lunge:

### Methode I.

Probe	Wasser Proc.	Na NO <sub>2</sub> Proc. nach Lunge	Na NO <sub>2</sub> Proc. auf Trockensubstanz berechnet
a	2,44	94,01 93,91	96,4
b	2,60	93,33 93,33	95,7

Ein Versuch, dieselben Muster nach einer Methode zu analysiren, welche in den meisten technischen Handbüchern<sup>1)</sup> angeführt ist, ergab folgende Resultate:

<sup>1)</sup> Auch in neueren Handbüchern. — Wir erwähnen ausser dem von Lunge citirten „Böck-

Methode II. Einfließen von Chamäleonlösung in die stark verdünnte<sup>2)</sup> kalte Nitritlösung nach dem Ansäuern der letzteren.

Probe	Wasser Proc.	Na NO <sub>2</sub> Proc.
a	2,44	93,00 93,71 93,26 92,84
b	2,60	89,58 89,84 91,36

Es war trotz aller Vorsicht und peinlichem Einhalten gleicher Versuchsbedingungen in keinem Falle möglich, auch nur einigermaassen übereinstimmende Resultate zu erhalten; dieselben waren unter allen Umständen niedriger als die der Lunge'schen Methode.

Eine indirecte Bestimmung des Na NO<sub>2</sub>, in ganz gleicher Weise, wie sie Lunge (S. 633 d. Z.) anführt, bestätigte die Richtigkeit der nach Lunge's Methode erhaltenen Zahlen. Bei einer späteren Gelegenheit unternahmen wir einen weiteren Versuch, durch Variiren der Versuchsbedingungen bei der Lunge'schen Vorschrift deren Zuverlässigkeit zu erproben und fanden:

Probe c nach Lunge untersucht. 1 cc Chamäleonlösung = 0,00812 g Na NO<sub>2</sub>,  
bei Anwendung 1 proc. Lösung von Natriumnitrit 92,67 Proc. Na NO<sub>2</sub>,  
bei Anwendung  $\frac{1}{2}$  proc. Lösung von Natriumnitrit 92,63 -  
bei Anwendung  $\frac{1}{4}$  proc. Lösung von Natriumnitrit 92,71 -  
bei Anwendung  $\frac{1}{8}$  proc. Lösung von Natriumnitrit 92,75 -  
bei Anwendung  $\frac{1}{10}$  proc. Lösung von Natriumnitrit 92,90 -

Probe d nach Lunge untersucht.

Temperatur beim Titiren	Na NO <sub>2</sub> Proc.
40°	93,12
51°	93,10
59°	93,25
66°	93,18
73°	93,30
81°	92,80

Darnach scheint es, als ob selbst bedeutende Änderungen der Concentration der Nitritlösungen auf die Art der Zersetzung kaum von Einfluss seien, und dass eine

mann, chem. Untersuchungsmethoden u. s. w.“ noch: „Damm, Lexicon der Verfälschungen“ (S. 636; Artikel Nitrit bearbeitet von Rasenack).

<sup>2)</sup> Daraus ist ersichtlich, dass die Methode im Wesentlichen mit der von Lunge (d. Z. S. 632) citirten Feldhaus'schen Abänderung der Chamäleon-titrirung übereinstimmt.

Steigerung der vorgeschriebenen Reactions-temperatur von 40° sogar bis 66° das Resultat nicht wesentlich beeinflusst, dagegen das Titriren bei niedriger Temperatur schon eher einen Fehler verursachen kann.

Wir glauben, dass viele Fachgenossen schon ähnliche Erfahrungen gemacht haben und möchten als erstes Ziel des freien Meinungsaustausches über analytische Fragen dasjenige hinstellen, dass die thatsächlichen Ergebnisse der Discussion von den Verfassern analytischer und besonders technisch-analytischer Handbücher möglichst rasch und eingehend benutzt würden.

Bonn, 6. November 1891.

## Über Herstellung von Superphosphat aus eisenreichen Phosphaten.

Von

Schucht.

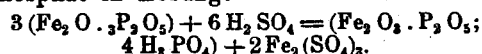
Die Superphosphatindustrie leidet seit Jahren an stets zunehmendem Mangel guter Rohphosphate und liegt der Zeitpunkt nicht mehr fern, der eine andere Verarbeitungsweise der uns noch hier und im Auslande in grossen Mengen zu Gebote stehenden eisenreichen Phosphate auf wasserlösliche Phosphorsäure fordert.

Die jüngste Zeit bringt uns in Anbetracht dieser Lage des Phosphatmarktes diesbez. Vorschläge; so wollen Müller, Packard & Cie. (S. 478 d. Z.) aus Lahnphosphorit Phosphorsäure und mit dieser und Alkalisulfaten hochprocentige, gyps freie Kali- und Ammoniakdüngesalze, Albert in Biebrich solche aus den Alkalicarbonaten herstellen. Ferner empfiehlt O. Jähne sein ihm patentirtes Verfahren (S. 563 d. Z.), wobei der Aufschluss von eisenhaltigem Phosphat mit Natriumbisulfatlösung erfolgt; der sich ausscheidende Gyps soll das Eisenoxyd, die Thonerde und die Kieselsäure enthalten u. s. w. Dieser Gedanke, den Aufschluss mit saurem Sulfat betreffend, ist übrigens nicht neu, da schon E. Meyer (D.R.P. 47984) Thomasschlacke mit Kaliumbisulfat aufschliesst, welches Salz in Hinblick auf seinen Düngewerth und da es ebenfalls als Nebenproduct gewonnen wird, dem Natriumsalz vorzuziehen ist. Hier kam man bis jetzt nicht zu dem günstigen Resultat wie Jähne, da Eisen in Lösung ging und phosphorsaures Eisenoxyd im Rückstande blieb; sicher ist die Verbindungsform

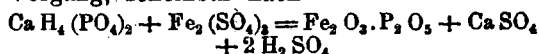
des Eisenoxys von Einfluss auf das Gelingen.

Ohne nun weiter hierauf und auf die Aussichten dieser Vorschläge für die Praxis einzugehen, erlaube ich mir ein Verfahren — sollte es auch nur ein theoretisches Interesse bieten — mitzutheilen, nach welchem aus verschiedenen eisenhaltigen Phosphoriten auf directem Wege ein Superphosphat erhalten wurde, dessen löslich gemachte Phosphorsäure löslich und haltbar blieb. Diese Aufschlüsse sind freilich nur im Laboratorium hergestellt, dürften aber aller Voraussetzung nach im Grossen ebenso glatt verlaufen.

Das Eisen ist in den natürlichen Kalkphosphaten in verschiedenen Formen enthalten, meistens als  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ , dann aber auch als freies  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  bez.  $\text{FeO}$ ; in einigen Fällen findet sich das Eisen, jedoch mehr die ihm verwandte und dasselbe immer begleitende Thonerde, auch an Kieselsäure, selten an Schwefel als feinvertheilter Kies gebunden. Beim Aufschluss des eisenhaltigen Phosphats, des Zukunftsmaterials der Superphosphatfabrikation, mit Schwefelsäure werden die in ihm enthaltenen Eisenverbindungen je nach ihrer Verbindungsform (ungebundenes Eisenoxyd ist leichter löslich als gebundenes), der Dichtigkeit des Phosphats und der Menge und Concentration der Säure, sowie nach dem Grade der Reactionswärme mehr oder weniger schnell und vollständig zersetzt: das Eisenoxyd geht theils als Sulfat, welches als solches bis 2 Proc. neben saurem phosphorsauren Kalk bestehen kann und sich im wässrigen Auszuge des Superphosphats bestimmen lässt, theils als saures Phosphat in Lösung:



Das Eisenoxyd tritt nun im Superphosphat, soweit es die freie Säure zulässt, mit dem sauren phosphorsauren Kalk in Reaction, wodurch ein bleibender wasserhaltiger, gallertartiger Niederschlag entsteht, welcher Vorgang, scheinbar nach



verlaufend, den Augen sichtbar zu machen ist, wenn man eine Superphosphatlösung mit einer Eisenoxysalzlösung versetzt. Dieser Niederschlag wird im Superphosphat nach und nach ganz unlöslich, was sich v. Gruber (Z. anal. 30 S. 9) dadurch erklärt, dass diesem phosphorsauren Eisenoxyd in Folge der Auskrystallisation des amorphen schwefelsauren Kalks das Constitutionswasser entzogen wird. Hiernach ist es auch erklärlich, dass man schlecht aufgeschlossenes