

also viel Kalk enthält, zur Fabrikation verwendet, so kann dieses infolge seines Kalkgehaltes beim Härteprozeß nicht mehr chemisch gebunden werden. Auch ergibt sich jetzt, warum die Formlinge beim Heißaufbereitungsverfahren sofort in den Härtekessel kommen müssen, denn bei der Heißaufbereitung wird die chemische Reaktion schon angebahnt und darf dann nicht mehr unterbrochen werden. Es ist vor allen Dingen darauf Gewicht zu legen, daß der Dampfdruck in dem Härtekessel keine Schwankungen erfährt, wie das heute noch vielfach bei den Fabriken der Fall ist, die des Nachts ihre Steine härten. Es empfiehlt sich daher, Registriermanometer für jeden Härtekessel anzubringen, um eine Kontrolle über den Heizer ausüben zu können, da ihm ja dann leicht nachzuweisen ist, ob der Druck gleichmäßig gewesen ist oder nicht.

Wenn auch die Mängel, die die Kalksandsteinfabrikation aufweist, heute noch groß sind, so ist doch zu hoffen, daß sie mit Hilfe der Chemie beseitigt werden. Die ganze Fabrikation, beruht wie aus meinen Ausführungen hervorgeht, auf rein chemischer Basis; wenn man das berücksichtigt, ist dem Kalksandstein sicher eine große Zukunft beschieden.

Zur Verkokungsprobe.

Von C. BENDER - Wiesbaden.

(Eingeg. d. 14./12. 1905.)

In dieser Zeitschrift 17, 737 (1904) befindet sich eine Verbesserung der Verkokungsprobe, die sogen. „Bochumer Methode“ beschrieben, über welche ich mir einige Bemerkungen gestatte.

Die Verkokungsprobe verlangt, daß die betreffende Substanz bei Luftabschluß erhitzt wird. Muck hat schon aus diesem Grunde vermutlich angegeben, daß man zur Ausführung einen neuen Platintigel nehmen solle, damit nach Entweichung der flüchtigen Bestandteile der Deckel durch glattes Aufliegen auf den Rand des Tiegels einen Zutritt von Luft verhindert. Es muß demnach eigentümlich berühren, wenn bei der Bochumer Methode ein durchbohrter Deckel verwendet wird, so daß also nach der Entweichung der flüchtigen Bestandteile die Luft in das Innere des Tiegels zu der noch glühenden Kohle gelangen kann, und so eine Verbrennung des Koksrückstandes möglich ist. Wenn nun auch vielleicht bei dem schwer verbrennlichen westfälischen Koks hierdurch kein bemerkenswerter Fehler entsteht, so wird doch bei anderen Brennstoffen, die einen mehr porösen Koks hinterlassen, ein Weiterbrennen des Rückstandes stattfinden, so daß dann niedrigere Koksausbeuten erhalten werden. Es ist daher die Bochumer Methode nur mit Vorsicht anzuwenden.

Zur Probenahme. Betreffs der Probenahme wird in einem andern Artikel davon gesprochen, die Probe von einem beladenen Wagen zu nehmen; diese Art der Probenahme ist als durchaus unzulässig zu bezeichnen. In einzelnen Fällen, wo das Probegut vollständig gleichförmig ist, mag man es vielleicht hingehen lassen, allein dann kann man schließlich eine beliebige Menge vom Ganzen als Probe gelten lassen. Bei allen

Stoffen aber, die nur einigermaßen ungleichförmig sind, ist ein solches Verfahren ganz unzulässig, und gerade bei diesen kommt das Probenehmen in Betracht. Bei vielen Kohlenwagen kann man schon sehen, hauptsächlich bei gemischten Kohlen, daß die Kleinkohlen zuerst in den Wagen gestürzt und die Stückkohlen dann schön oben auf gelegt werden, so daß es aussieht, als ob der ganze Wagon aus lauter Stückkohlen bestände, nun möchte ich wissen, wie man auch nur annähernd von einem solchen beladenen Wagen eine Probe nehmen kann. Eine Probe, die aber nicht dem Ganzen entspricht, hat doch absolut gar keinen Wert. Eine richtige Probe kann nur beim Abladen oder Aufladen eines Wagens genommen werden, aber kaum vom beladenen Wagen selbst, außer im oben angegebenen Fall. Es muß immer die so und so vielste Schaufel beim Ab- oder Aufladen auf die Seite geworfen werden, und zwar darf hierbei keine Auswahl stattfinden, auch ist es zu vermeiden, daß die abgeworfenen Schaufeln von denselben Stellen des Wagens genommen werden, sondern sie müssen in gewisser systematischer Reihenfolge entnommen werden. Ich glaube zwar, daß es Probenehmer gibt, die auf den beladenen Wagen klettern und an einigen Stellen Stückchen abklopfen, das gibt aber keine Durchschnitsprobe, sondern ist rein gar nichts und erinnert an Chemiker, die nie aus dem Laboratorium gekommen sind. Es ist überhaupt merkwürdig, daß eine genaue und ausführliche Beschreibung des Probenehmens in fast allen Lehrbüchern fehlt, und das ist doch der erste Schritt einer brauchbaren Analyse¹⁾.

Analytisches aus der Superphosphatindustrie.

Von LUDWIG SCHUCHT - Vienenburg.

(Eingeg. d. 22./12. 1905.)

Im Anfange der 60er Jahre, in der Entwicklung der Superphosphatfabrikation, hatte man noch einen unklaren Begriff vom Superphosphat und dokumentierte dies auch durch den Ausdruck „sogenanntes Superphosphat“, das man für ein Gemisch von schwefelsaurem Kalk und Phosphorsäurehydrat hielt. (S. R. Weber, Pogg. Ann. 109, 505.)

Eine Analyse eines Superphosphats von damals lautete:

29,15%	HO,
16,15%	wasserl. 3HO, PO ₅ ,
0,50%	CaO, MgO, Fe ₂ O ₃ , KO als wasserl. phosphorsaure Salze,
2,19%	unlösliche 3HO, PO ₅ ,
1,01%	CaO, MgO, Fe ₂ O ₃ als unlösliche phosphorsaure Salze,
42,00%	CaO, SO ₃ ,
2,49%	Ton und Sand,
6,51%	Organische Bestandteile und Kohle
100,00.	

Wir wollen aus dieser Analyse die Wasserbestimmung näher besprechen. Man trocknete damals etwa 3 g der Probe bei 160—180°; der

¹⁾ Über das Probenehmen in metallurgischen Betrieben vgl. J u o n, diese Z. 17, 1544. R.

Gewichtsverlust drückte die Feuchtigkeit des Superphosphats und den Kristallwassergehalt des Gipses aus.

Ein Dezennium später trocknete man die gleiche Menge der Probe bei 100° bis zum konstanten Gewicht, weil man erkannt hatte, daß das Kristallwasser des Gipses nicht so sehr interessiert als die Feuchtigkeit des Superphosphats als solche. Die Vorschrift lautete dann weiter: Durch Erhitzen der Probe auf 180°, bis keine Gewichtsabnahme mehr stattfindet, erfährt man das chemisch gebundene Wasser, womit man den Wassergehalt des Gipses meinte.

Es zeigte sich bald, daß es mit der Erzielung eines konstanten Gewichts bei 100° seine Schwierigkeit hatte; man trocknete deshalb nach getroffener Vereinbarung 10 g der Probe 3 Stunden lang bei 100°, und der Gewichtsverlust galt als „Feuchtigkeit“.

Diese konventionelle Methode hatte bisher Gültigkeit, und es wurde zugestanden, daß es kein genaues Verfahren gibt, um das hygroskopische Wasser von dem Kristallwasser des Gipses zu trennen. Diese Methode, oder, richtiger gesagt, diese Usance, ist auch in die „internationalen Untersuchungsmethoden“ übergegangen.

Wir wissen nun, daß erstens 3 Stunden Trockenzeit bei 100° nicht genügen, und zweitens, daß neben dem hygroskopischen Wasser auch ein Teil des Gips-Kristallwassers weggeht. Dieser Teil ist nicht immer derselbe, da es, wie gesagt, einmal schwer hält, die Probe gleichmäßig mit 100° zu durchwärmen, und weil wir es ferner mit mehreren Phasen des schwefelsauren Kalks zu tun haben, mit CaSO_4 ; $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$; $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ und $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Im Jahre 1904 hatte ich als Mitglied der Analyt.-Technischen Kommission dem „Verein Deutscher Dünger-Fabrikanten“ eine neue wissenschaftlich genaue Methode an Stelle der alten grundsätzlich falschen Trocknungs-Usance vorge schlagen, die im Dezember 1905 in der Düngerschutz-Versammlung in Hamburg auch akzeptiert wurde. Sie ergab naturgemäß niedrigere Zahlen, z. B. 11% H_2O anstatt 14% nach der alten Usance.

Die neue „Alkoholmethode“ heißt:

Man zerreibt 2 g Superphosphat in einer Glaschale mit Ausguß ($\varnothing = 6$ cm) mit 20 ccm absolutem Alkohol. Als Rührer benutzt man ein kleines Pistill aus Glas oder Achat, mit dem man zugleich die Substanz zerreiben kann. Man rührt während einer Stunde öfter um, dekantiert dann auf ein mit absolutem Alkohol entwässertes und gewogenes Filter unter Benutzung der Saugpumpe, bringt den Schaleninhalt aufs Filter, spült mit Alkohol aus und wäscht mit Äther nach, bis dem Filter aller Alkohol entzogen ist.

Das Filtrat wird auf dem Wasserbade eingedampft und im Trockenschranke bei 120° getrocknet, bis konstantes Gewicht erzielt wird (a), etwa 3 Stunden. Um dies zu erreichen, ist erforderlich, daß man das Gefäß mit dem Rückstande möglichst schnell aus dem Trockenschranke in den Exsikkator bringt, dort erkalten läßt und hiernach zuerst annähernd das Gewicht bestimmt, nochmals trocknet und dann wieder wägt.

Filter mit Inhalt wird in einem Wägegläschen im Trockenschranke bei etwa 40° vom Äther befreit; man erkennt schon am Hellerwerden, wenn dieser Punkt eingetreten ist. Ist der Äthergeruch verschwunden, so muß gewogen werden (b).

Es ergibt sich dann:

$$\% \text{H}_2\text{O} = 50 [2 - (a + b)].$$

Von Fe- und Al-Salzen, sowie von organischer Substanz herrührende Trübungen im Filter stören nicht.

II.

Bestimmung der freien Säure im Superphosphat.

Im Heft 26 des XVIII. Jahrgangs dieser Z. habe ich dargelegt, daß die direkte Titrationsmethode bei Gegenwart von sauren phosphorsauren Sesquioxiden falsche Resultate gibt, und ich habe bei dieser Gelegenheit eine neue Methode: „Die Oxalatmethode“, empfohlen.

Diese Methode wurde angefochten und zwar unter Hinweis darauf, daß die direkte Titrationsweise richtige Zahlen geben könne.

Folgende von Herrn Dr. W. Möller ausgeführte Versuche sollen zur Widerlegung der Behauptung dienen, daß nach der Oxalatmethode zu wenig freie Säure gefunden werde.

Die nach der direkten Methode „zuviel gefundene freie Säure“ und zwar durch Ausfällen von FePO_4 und AlPO_4 und damit verbundenes Freiwerden von H_3PO_4 nach $\text{FeH}_6(\text{PO}_4)_3 + 2\text{NaOH} = \text{FePO}_4 + 2\text{NaH}_2\text{PO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ müßte, so wurde ausgeführt, durch Bestimmen des ausgefallenen Niederschlages und der daraus berechneten freien Säure bestimmt und von dem durch direkte Titration gefundenen Werte abgezogen werden.

Von vornherein ist hier der Fehler zu berücksichtigen, der dadurch entsteht, daß der ausfallende $\text{FeAl}(\text{PO}_4)_2$ -Niederschlag NaOH einschließt, sobald man davon einen Überschuß gibt, den man mit Säure zurücktitriert; dadurch wird ein zu hoher Gehalt an freier Säure gefunden.

Da in den Phosphaten einmal Fe und zum andern Al überwiegt, werden sich aus den gewogenen Niederschlägen nie genaue Werte für die freigewordene P_2O_5 berechnen lassen. Nach obiger Formel kommen auf 1 Mol. im Niederschlage enthaltener P_2O_5 2 Mol. freigewordene P_2O_5 ; man müßte also, um zu genauen Resultaten zu gelangen, die P_2O_5 des Niederschlages bestimmen. Die doppelte Menge entspräche dann der freigewordenen und wäre von dem durch direkte Titration gefundenen Werte abzuziehen. Vorausgesetzt, daß diese Art der Bestimmung richtig wäre, ist sie doch so umständlich und zeitraubend, daß sie in einem großen Betriebe, wo tägliche Massenanalysen ein schnelles Arbeiten erfordern, kaum ausführbar ist.

Um zu prüfen, ob ein Bestimmen des gefällten Niederschlages richtige Resultate gibt, wurde in einer Anzahl Superphosphatlösungen die freie Säure zunächst nach der direkten Methode und dann nach der Oxalatmethode bestimmt.

Dann wurde der beim direkten Titrieren gefällte Niederschlag bestimmt und, wie früher bei der Urantitration üblich, zur Hälfte als P_2O_5 angenommen und die nach obiger Formel „zuviel gefundene P_2O_5 “ daraus berechnet. Es wurden

200 cem Superphosphatlösung = 4 g Substanz titriert.

Tabelle I.

Nr.	Direkte Methode	Oxalat-Methode	Gefällter Niederschlag	Aus Niederschlag berechnete freigegebene P_2O_5	Direkte Bestimmung minus „zuviel gefundener P_2O_5 “
1	7,8%	6,9%	0,0600 g	1,50%	6,30%
2	7,5 „	6,5 „	0,0634 „	1,59 „	5,91 „
3	6,6 „	5,8 „	0,0404 „	1,01 „	5,59 „
4	6,8 „	6,0 „	0,0418 „	1,05 „	5,75 „
5	6,2 „	5,3 „	0,0358 „	0,90 „	5,30 „

Hierauf wurde in zwei neuen Proben außer der Bestimmung der freien Säure nach der direkten und der Oxalatmethode einmal der gefällte Niederschlag bestimmt und zum andern Male die im Niederschlage vorhandene P_2O_5 und hieraus die „zuviel gefundene freie Säure“ berechnet.

Tabelle II.

Nr.	Direkte Methode	Oxalat-Methode	Gefällter Niederschlag	Aus Niederschlag berechnete, zuviel gefundene P_2O_5	Im Niederschlag gefundene P_2O_5 und daraus zuviel gefundene P_2O_5 berechnet
6	7,9%	7,0%	0,0537 g	1,34%	1,16%
7	6,8 „	5,8 „	0,0231 „	0,58 „	0,40 „

Aus Tabelle I geht hervor, daß der Vorwurf, nach der Oxalatmethode würde zu wenig gefunden, nicht gerechtfertigt ist. Abgesehen hiervon sind es noch technische Gründe, die gegen die direkte Titration sprechen, denn diese hohen Befunde an freier Säure stimmen nicht mit den aus den Aufschlußkalkulationen abgeleiteten Zahlen überein.

Bei allen fünf Versuchen, bis auf Nr. 5, bei dem genau soviel gefunden wurde wie nach der Oxalatmethode, würde noch zuviel freie Säure gefunden sein, denn die vorgeschlagene Methode, aus dem gefällten Niederschlage die „zuviel gefundene freie Säure“ zu berechnen, gibt noch niedrigere Resultate wie die Oxalatmethode. Nimmt man Floridasuperphosphat, wie es bei obigen Versuchen auch teilweise der Fall war, so wird sich ein noch größerer Prozentsatz „zuviel gefundener freier Säure“ berechnen, da hier der Niederschlag zu etwa $\frac{2}{3}$ aus $AlPO_4$ besteht.

Zum andern zeigt Tabelle I auch, daß sich die Menge des ausgefallenen Niederschlages ganz nach der Menge der vorhandenen freien Säure zu richten scheint. Je mehr freie Säure vorhanden, desto mehr und desto eher beginnt der Niederschlag auszufallen.

Als drittes kommt hinzu, daß der ausfallende Niederschlag ein genaues Erkennen des Endpunktes der Titration erschwert.

Aus Tabelle II geht vor allen Dingen hervor, daß die aus dem Niederschlage berechnete Menge und die in demselben gefundene Menge P_2O_5 , wie auch vorausszusehen war, nicht übereinstimmen. Bei Nr. 7 wird zufällig weniger „zuviel gefundene freie Säure“ gefunden als nach der Oxalatmethode, und spricht dies wohl auch dafür, daß die Menge des ausgefallenen Niederschlages ganz

verschieden und von kleinen Nebenumständen abhängig sein kann, wie z. B. von der Dauer des Titrierens.

Um zu sehen, ob tatsächlich bei einer größeren Menge freier Säure größere Niederschläge fallen, wurden zu einer Superphosphatlösung (es wurde dasselbe Superphosphat wie in Tabelle II Nr. 6 benutzt), in vier verschiedenen Versuchen 10, 20, 30 und 40 cem einer verdünnten H_3PO_4 -Lösung von bekanntem Gehalt gegeben und titriert. Jede Bestimmung wurde zweimal gemacht und in Versuch a der gefällte Niederschlag, sowie in Versuch b die im Niederschlage vorhandene P_2O_5 bestimmt.

Nach Abzug der für die zugesetzte Säuremenge nötigen Lauge wurde genau soviel titriert wie früher ohne Säurezusatz; die Differenzen betragen höchstens 0,1 cem.

Tabelle III.

Substanz	Gefällter Niederschlag	Aus Niederschlag gefällte $Mg_2P_2O_7$	Aus Niederschlag berechnete zuviel gefundene P_2O_5	Aus gefällter $Mg_2P_2O_7$ berechnete zuviel gefundene P_2O_5
Superph.-Lösung, allein	0,0537 g	0,0360 g	1,34%	1,16%
„ 10 cem H_3PO_4	0,0616 „	0,0390 „	1,54 „	1,26 „
„ 20 „ „	0,0466 „	0,0358 „	1,17 „	1,16 „
„ 30 „ „	0,0600 „	0,0394 „	1,50 „	1,26 „
„ 40 „ „	0,0592 „	0,0428 „	1,48 „	1,36 „

Aus Tabelle III ersieht man, daß bei Zusatz von H_3PO_4 der ausfallende Niederschlag größer wird bis auf den zweiten Fall, wo bei Zusatz von 20 cem H_3PO_4 der Niederschlag noch geringer ist wie beim direkten Titrieren ohne Säurezusatz, dagegen ist die in einem Parallelversuche bestimmte freie Säure genau so groß. Bei Zusatz von 40 cem H_3PO_4 ist z. B. der Niederschlag geringer wie beim Zusatz von 10 cem H_3PO_4 , dagegen die im Parallelversuche bestimmte P_2O_5 größer.

Aus diesen Versuchen geht wohl zur Genüge hervor, daß die Bestimmung der „zuviel gefundenen freien Säure“ auf diese Weise nicht möglich ist, da die ausfallenden Niederschlagsmengen nie gleich bleiben. Außerdem wurde nach dieser Methode bis auf einen Fall, wie schon gesagt, hier immer mehr „zuviel gefundene freie Säure“ erhalten, wie bei der Oxalatmethode, und es ist der Vorwurf, daß man nach ihr zuwenig fände, somit ungerechtfertigt.

Bei der Oxalatmethode fallen dagegen die beim Titrieren lästigen Nebenumstände weg. Man findet immer genau übereinstimmende Zahlen; da kein Niederschlag ausfällt, ist der Umschlag in der klar bleibenden Flüssigkeit scharf erkennbar.

Ferner sei noch bemerkt, daß bei der direkten Titrationmethode ohne Zusatz von NaCl ein Fehler bestehen bleibt, indem der Rest der H_3PO_4 nicht voll austitriert wird, wenn auch vorhandener $CaSO_4$ im gewissen Grade wie NaCl wirkt. Schon bei Gegenwart von Fe- und Al-Salzen erfolgt ein geringer Rückschlag zur sauren Reaktion, und Emmerling bediente sich des neutralen $CaCl_2$ wahrscheinlich auch mit aus obigem Grunde. (S. Landw. Versuchsstationen 1886, 429).

Es wurde nämlich folgendes behauptet: Setzt man Kochsalzlösung zu einer verdünnten Phosphorsäure, so wird zunächst nach dem Massengesetz eine

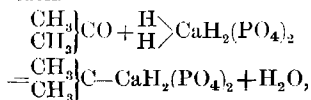
gewisse Menge freier HCl gebildet und damit eine reichlichere Abspaltung von H-Ionen eintreten. In dem Maße aber, in dem die H-Ionen durch die OH-Ionen der Natronlauge gebunden werden, d. h., wie man sich dem Neutralisationspunkte nähert, verschwindet der Einfluß des NaCl. Mit anderen Worten: Die Natronlauge verbindet sich zunächst mit der stärkeren Säure und beim Nullpunkt, wo die HCl gebunden ist, wirkt nur die H_3PO_4 , wenn nicht ein großer Überschuß von NaCl zugegen ist.

Dem habe ich folgendes zu entgegnen:

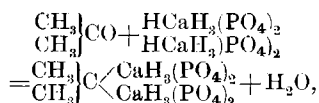
Der verlangte große Überschuß an NaCl im Verhältnis zur freien Säure ist immer vorhanden und wird beim Titrieren verhältnismäßig immer größer. Haben wir in einem Superphosphat 11,0% H_3PO_4 (=8% P_2O_5), so sind in den zur Titration angewandten ca. 4 g nur 0,44 g H_3PO_4 (=0,32 g P_2O_5) vorhanden. Der zur titrierenden Lösung werden 40 ccm einer 4n-NaCl-Lösung zugesetzt entsprechend 9,36 g NaCl, es ist also in der zu titrierenden Lösung über 21mal soviel NaCl vorhanden wie freie H_3PO_4 . — Die Umsetzung zwischen NaCl und H_3PO_4 findet statt nach: $H_3PO_4 + NaCl = NaH_2PO_4 + HCl$. Angenommen, es würde zu Anfang die Hälfte der freien Säure, also 0,22 g mit NaCl umgesetzt, so würden 0,13 g NaCl verbraucht; es bleiben also noch für 0,22 g frei H_3PO_4 , 9,22 g NaCl oder in der Lösung sind dann vorhanden rund 42mal soviel NaCl wie freie H_3PO_4 .

HCl ist als stärkere Säure natürlich weit mehr in ihre Ionen gespalten wie die schwächere H_3PO_4 und wird auch beim Titrieren infolgedessen zuerst gebunden. Aber, und das ist die Hauptsache, es wird kein Punkt eintreten, wo zum Schluß nur H_3PO_4 titriert würde, wobei der Endpunkt der Reaktion schwerer zu sehen wäre, denn bei dem großen Überschuß von NaCl wird nach dem Massengesetz in dem Maße, wie die gebildete HCl beim Titrieren gebunden wird, die Einwirkung des NaCl auf die H_3PO_4 immerfort stattfinden, und werden bis zum Schlusse der Reaktion immer neue Mengen HCl gebildet, d. h. bis alle freie H_3PO_4 gebunden ist.

Was die Acetonmethode anbetrifft, so soll Aceton Reaktionen verdecken. Bei richtiger Arbeit ist dem jedoch nicht so; Aceton tritt, wie ich schon früher a. a. O. ausführte, mit der freien H_3PO_4 zu einem Kondensationsprodukt zusammen. Diese leicht lösliche Verbindung geht mit dem Aceton in das Filtrat und wird nachher durch Wasser wieder gespalten. Ebenso kann Aceton auf dem Filter mit dem sauren phosphorsäuren Kalk eine ähnliche Verbindung bilden:



oder



wodurch auch hier die saure Reaktion anscheinend verdeckt wird, aber durch Wasser tritt Spaltung ein.

Eine sehr wichtige Eigenschaft des Acetons, worauf eine Methode zur Reinigung desselben begründet ist, besteht darin, daß es mit NaHSO_3 ganz

nach demselben Schema eine Vereinigung zu aceton-schwefligsaurem Natrium:



eingeht.

Schließlich wollen wir noch sehen, ob es möglich ist, wie kürzlich von dem Agrikulturchemischen Laboratorium in Pisa vorgeschlagen wurde, die freie Säure dadurch zu bestimmen, daß man eine Superphosphatlösung auf Zucker einwirken läßt und dann die Menge des invertierten Zuckers bestimmt. Phosphorsäure ist ein energisches Invertierungsmittel, man könnte mit ihr schon bei 30° arbeiten, bei welcher Temperatur die Superphosphatlösung sich nicht verändert. Bei näherem Eingehen auf diese Frage erkennt man jedoch bald, daß eine kleine Menge Säure große Mengen Saccharose invertiert, daß also der gefundene Cu-Gehalt (Fällung mittels Fehling'scher Lösung aus der alkalisch gemachten Flüssigkeit als Cu_2O) nicht einem bestimmten H_3PO_4 -Gehalte entspricht. Eine Bestimmung auf dem angestrebten Wege ist also nicht möglich, weil die vorausgesetzte Proportionalität nicht besteht. Die H_3PO_4 erleidet keine Veränderung, ihre Wirkung ist eine katalytische, ähnlich der Verwandlung von Pyro- bzw. Metaphosphorsäure in die Orthoform durch HNO_3 oder HCl.

III.

Analyse der technischen Kieselflußsäure.

Für die Bestimmung der reinen Säure mittels Aräometer hat Stolba eine Gehaltstabelle ausgerechnet. Da aber die beim Phosphataufschluß fallende Säure SiO_2 , Fe_2O_3 und Al_2O_3 , auch wohl HFl enthält, welche das spezifische Gewicht beeinflussen, so genügt diese Ermittlungsweise nicht.

Man wäge 50 ccm Säure ab und spüle sie mit Wasser in einen Literkolben. Nach erfolgtem Auffüllen mit Wasser und Mischen titriere man 50 ccm = 2,5 ccm Säure = x Gramm mit $\frac{1}{2}$ -n. Lauge heiß unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator bis zur bleibenden Rotfärbung¹⁾; 1 ccm $\frac{1}{2}$ -n. Lauge = 0,0095 g Fl = 0,012 g H_2SiF_6 nach $\text{H}_2\text{SiF}_6 + 6\text{NaOH} = 6\text{NaF} + \text{SiO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$.

Bei Methylorange ($\text{H}_2\text{SiF}_6 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SiF}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$) muß die Wassermenge so bemessen sein, daß man dasselbe Resultat erhält wie beim Phenolphthalein, und hierzu ist ein Vorversuch nötig, wodurch diese Titrationsweise unbequem und auch unnötig wird. 1 ccm $\frac{1}{2}$ -n. Lauge = 0,0285 g Fl = 0,0361 g H_2SiF_6 . S. u.

Bei Gegenwart von HF in der Kieselflußsäure titriere man die Säure in einer Platinschale mit $\frac{1}{2}$ -n. Lauge einerseits und wäge den nach Stolba durch KCl und $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ gefällten K_2SiF_6 -Niederschlag andererseits. Wenn keine freie HFl vorhanden ist, so muß man bei der Titration des K_2SiF_6 $\frac{2}{3}$ mal soviel Natronlauge gebrauchen als bei der unmittelbaren Titration der Säure. (Siehe auch Chem.-Ztg. 1904, 356 u. 387.)

¹⁾ In der Hitze treten auch gegen Ende der Reaktion Rotfärbungen auf, aber sie verschwinden bis zum Endpunkte so schnell, daß man keine Übergangsstadien sieht wie bei kalter Titration mit Methylorange.

IV.

Analyse des technischen Kiesel-
fluornatriums.

Bestimmung der Feuchtigkeit.

Sie wird nur in Differenzfällen ausgeführt.

Man trockne 2 g Substanz, die man in einem Platinschiffchen in eine Röhre geschoben hat, 3 Stunden lang bei 100° in einem Luftstrom und leite die Luft, nachdem sie über die Substanz gegangen ist, durch $\frac{1}{2}$ -n. Lauge, wo die Substanz die ev. verdampfte Säure vollständig abgibt.

Zu dem Gewichte der trockenen Substanz wird dann die durch Zurücktitrieren der Lauge gefundene Menge Säure (HCl, wenn NaCl Fällungsmittel gewesen ist) hinzu addiert.

Trocknen der Substanz mit PbO nach Rose oder mit MgO nach St o l b a ist nicht zu empfehlen, weil beide Basen CO₂ aufnehmen, und man müßte daher in CO₂-freier Luft trocknen. Glühen ginge deswegen schon eher an ($\text{Na}_2\text{SiF}_6 + 2\text{MgO} = 2\text{NaF} + 2\text{MgF}_2 + \text{SiO}_2$), aber durch vorhandene freie Säure würde bei der immer vorhandenen überschüssigen Base neugebildetes Wasser entweichen. ($\text{MgO} + 2\text{HCl} = \text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$.)

Bestimmung der freien Säure.

Man befeuchte in einer Porzellanschale 3 g Substanz mit Methylorange und titriere direkt mit $\frac{1}{2}$ -n. Lauge bis zum Farbumschlage unter Umrühren mit einem Glasstabe; 1 ccm $\frac{1}{2}$ -n. Lauge = 0,018 225 g HCl. S. u.

Bestimmung des Na_2SiF_6 .

Die genaueste Bestimmungsweise ist die des Fl nach H a u f f e (S. Methoden z. Unters. d. Künstdüngemittel, herausgegeben vom Verein Deutscher Dünger-Fabrikanten, 2. Aufl. 1898, 35).

Gewichtsanalytisch verfuhr man bisher so, daß man die klare wässrige Lösung von 0,25 g Substanz mit einer konz. KCl-Lösung ausfällt und so viel absoluten C₂H₅OH hinzusetzt, als Flüssigkeit vorhanden war. Man rührte den Niederschlag aus, filtrierte durch ein getrocknetes und gewogenes Filter, wusch mit einer Mischung von gleichen Teilen C₂H₅OH und H₂O aus, trocknete bei 100° und wog als K₂SiF₆; $0,8541 \times \text{K}_2\text{SiF}_6 = \text{Na}_2\text{SiF}_6$.

Das Filtrieren und Auswaschen des voluminösen Niederschlages ist schwierig und zeitraubend; besser schon ist die Fällung mit BaCl₂. Durch Glühen erhält man BaF₂; $1,0747 \times \text{BaF}_2 = \text{Na}_2\text{SiF}_6$.

Die maßanalytische Methode dürfte jedoch in jeder Beziehung den Vorzug vor den genannten Methoden haben, wenn man richtig arbeitet.

Man versetze die Lösung von 3 g Substanz in 450 ccm Wasser bzw. von 1 g Substanz in 150 ccm Wasser mit Phenolphthalein und titriere heiß bis zur bleibenden Rotfärbung; 1 ccm $\frac{1}{2}$ -n. Lauge = 0,0235 g Na_2SiF_6 .

Die vorhandene Menge freier Säure ist in ccm $\frac{1}{2}$ -n. Lauge in Abzug zu bringen.

Obiges Lösungsverhältnis ist innezuhalten, andernfalls decken sich die Resultate nicht mit der Fluorbestimmung. Nach ihr wurden gefunden: 97,85% Na_2SiF_6 , nach der Titrationsmethode 97,80%.

Ändert man die Wassermenge, so treten beim Titrieren mit Phenolphthalein Differenzen ein. Die

hier gefundenen höheren Werte werden nur durch das Wasser bedingt, das in größerer Menge, hervorgerufen durch Dissoziation, gleichsam wie eine Säure wirkt.

Bei 1 g Substanz:

Verbrauch an $\frac{1}{2}$ -n. Lauge.					
150 ccm Wasser	41,6	ccm =	97,76%	Na_2SiF_6 ,	
200 „ „	41,75	„ „	98,11 „	„	
250 „ „	41,8	„ „	98,23 „	„	
300 „ „	42,0	„ „	98,70 „	„	
400 „ „	42,1	„ „	98,94 „	„	
500 „ „	42,3	„ „	99,41 „	„	
700 „ „	42,5	„ „	99,87 „	„	

Bei allen Titrationen mit Methylorange zeigt dieser Indikator bei zunehmender Wassermenge (neben der durch das Wasser hervorgerufenen Dissoziation) die dadurch bedingte größere Dissoziation des Na_2SiF_6 an. Bei starker Konzentration der Lösung ist, wie nachstehende Tabelle zeigt, der Grad der Dissoziation gering, mit zunehmender Verdünnung aber wächst sie.

Mit Methylorange titriert Na_2SiF_6 bei

1 g: 100 ccm Wasser	1,4	ccm $\frac{1}{2}$ -n. Lauge,		
„ 150 „ „	1,9	„ „	„	„
„ 200 „ „	2,2	„ „	„	„
„ 300 „ „	2,6	„ „	„	„
„ 400 „ „	4,5	„ „	„	„
„ 500 „ „	5,6	„ „	„	„
„ 600 „ „	8,8	„ „	„	„
„ 700 „ „	9,6	„ „	„	„

Es treten nach und nach immer weitere Spaltungen ein, nachdem die gespaltene Menge titriert ist, so daß die Rotfärbung immer wieder zum Vorschein kommt.

Aus Berzelius' Tagebuch während
seines Aufenthaltes in London im
Sommer 1812.

Aus dem Schwedischen

VON EMILIE WÖHLER-Göttingen.

(Fortsetzung von S. 1852. [1905].)

4. Juli — Sonnabend. Ich ging auf D a v y s Einladung zum Frühstück zu ihm. Ich wurde eine Treppe hinauf in die Vorstube eines Zimmers geführt, wo eine solche Pracht herrschte, daß ich fast glaubte, ich sei irre gegangen, und es existiere noch ein anderer Sir H u m p h r e y als der Chemiker. Die Sache verhielt sich aber so: Nachdem D a v y die Aufmerksamkeit Europas erregt hatte, weckte er auch die seiner eigenen Nation und wurde in Rücksicht auf seine große Berühmtheit eine sogenannte gute Partie für eine reiche Dame, die eine Stellung zu gewinnen wünschte. Er fand diese Dame in Mrs. J a n e K e r r, einer jungen Witwe²⁾ mit L. 4000 jährlichen Revenuen und hat vor einem oder ein paar Monaten sich mit ihr ver-

²⁾ Von einer Verdauungsmaschine namens Apreece, Sohn von Sir Thomas Apreece, der noch lebt. Sie hatte keine Kinder mit ihm. Sie selbst ist die Tochter eines Chirurgen, der sehr großes fortune in Ostindien machte aber zu krank war um sich in England durchzuschlagen.