

Beispiele analytischer Untersuchungen,
zum Theil mit Bezug auf gerichtlich-chemische Arbeiten.

Die Untersuchung des Wassers.

Alles in der Erdrinde enthaltene und daraus hervorquellende, zu Brunnen, Bächen und Flüssen, zu Sümpfen, Teichen und Seen zusammenfließende Wasser, besonders aber das Meerwasser hat von den Bestandtheilen der Gebirgsmassen und Erdarten, über welche es sickert, fließt oder steht, stets gewisse Stoffe gelöst, die zum Theil seine Verwendung für gewisse Zwecke verhindern, zum Theil aber auch ihm gewisse Heilkräfte ertheilen.

Als häufiger vorkommende Bestandtheile der verschiedenen Arten des Wassers hat man bis jetzt gefunden: Freie Kohlensäure, Stickstoffgas und Sauerstoffgas, kohlensaure und schwefelsaure Salze der Alkalien, des Kalks, der Magnesia und des Eisenoxyduls und die Chloride von Natrium, Calcium und Magnesium; als seltener Bestandtheile: Freien Schwefelwasserstoff, Schwefelalkalimetalle, salpetersaure und phosphorsaure Salze der Alkalien, des Ammoniaks und der Thonerde, sowie Baryt- und Strontiansalze, Fluor-, Brom- und Iodmetalle, Kieselerde, Arsenigsäure, Mangan und gewisse saure organische Stoffe, die sog. Quellsäuren. Das Wasser bietet also ein Beispiel der Lösung der verschiedenartigsten Körper für die Anstellung qualitativer und quantitativer Untersuchungen dar.

1) Qualitative Ermittlung der Wasserbestandtheile.

Das in Untersuchung zu nehmende Wasser wird in eine entsprechende Anzahl von Probegläsern vertheilt und auf folgende Weise geprüft:

a. Mit Lackmustinctur; erleiden einige Tropfen derselben in das Probewasser gebracht, eine Farbenveränderung nach Roth, so ist eine freie Säure (oder ein sauer reagirendes Metallsalz) vorhanden.

b. Ebenfalls mit Lackmustinctur; wird durch einige Tropfen derselben in dem einige Zeit hindurch gekochten Probewasser keine Röthung veranlasst, so ist die bei a. hervorgebrachte Röthung durch das Vorhandensein von Kohlensäure oder einem sauren kohlensauren Salz bedingt; tritt jedoch auch in dem gekochten Probewasser eine Röthung ein, so ist eine freie Mineralsäure oder ein sauer reagirendes Metallsalz vorhanden.

c. Mit Kalkwasser; verursacht ein Tropfen desselben in dem Probewasser eine beim Umschütteln nicht verschwindende Trübung, so ist ein neutrales kohlensaures Alkali vorhanden; verschwindet jedoch die Trübung wieder, so deutet dieses ein saures kohlensaures Alkali oder ein gleich zusammengesetztes Salz der Magnesia, der alkalischen Erden, der Magnesia oder des Eisenoxyduls an, und verschwindet die Trübung selbst nach vielen Tropfen zugesetzten Kalkwassers wieder, so kann man annehmen, dass ausser einem oder mehreren jener sauren kohlensauren Salze noch ungebundene Kohlensäure vorhanden ist.

d. Mit Chlorbaryum; verursacht dieses in dem Probewasser einen Niederschlag, der von Salpetersäure durchaus nicht gelöst wird, so ist

ein schwefelsaures Salz vorhanden; verschwindet hingegen der Niederschlag durch Salpetersäure gänzlich oder theilweise und ruhig, so deutet dieses auf die Gegenwart von phosphorsaurem Salz, bei der Lösung unter Aufbrausen aber auf die von kohlen-saurem Alkali, womit natürlich die des phosphorsauren Salzes noch nicht ausgeschlossen ist.

e. Mit salpetersaurem Silberoxyd wird in dem Probewasser, das mit Salpetersäure angesäuert ist, durch einen weissen, leicht in Ammoniak löslichen Niederschlag die Gegenwart von einem Chlormetall, in der nicht angesäuerten Probe durch einen schwarzen die von Schwefelwasserstoff oder einem Schwefelalkalimetall und durch eine entstehende röthliche Färbung der Flüssigkeit die Anwesenheit einer organischen Materie dargethan.

f. Mit oxalsaurem Ammoniak giebt sich in dem Probewasser durch einen weissen Niederschlag die Gegenwart einer Verbindung des Kalks kund.

g. Mit basisch phosphorsaurem Ammoniak erkennt man in dem nach f vollständig vom Kalk befreiten und abfiltrirten Probewasser das Vorhandensein einer Verbindung der Magnesia an dem weissen Niederschlag.

h. Mit Galläpfeltinctur; wird durch diese in dem Probewasser eine bläuliche Färbung veranlasst, so zeigt diese irgend ein Eisenoxyd an; entsteht sie aber nicht wieder in einem längere Zeit gekochten Probewasser, so war sie durch kohlen-saures Eisenoxydul, das in der Kohlensäure gelöst gewesen, bedingt.

Zur Ermittlung des Kalis, Natrons und Ammoniaks der Kieselerde und Salpetersäure und des Fluors in dem Probewasser wird eine grössere Quantität desselben, etwa 2 bis 4 Quart, in einer Porzellanschale bis zur staubigen Trockne verdunstet.

i. Eine Quantität des Rückstandes wird mit Salzsäure befeuchtet und dann in vielem Wasser aufgelöst, wobei die Kieselerde, wenn sie vorhanden ist, als ungelöst zurückbleibt.

k. Eine andere Quantität wird in einem kleinen Bleigefäss, das mit einer mit Wachs überzogenen und bis auf den Grund darin radirten Glasplatte bedeckt wird, mit Schwefelsäure angerührt und sehr gelinde erwärmt, wobei die Gegenwart von Fluor durch das Anätzen der blossgelegten Glasstellen dargethan wird.

l. Eine andere Quantität des trocknen Rückstandes wird in wenig Wasser gelöst und auf eine Platte geträufelt, auf welcher eine schwache Schicht schwefelsaurer Indiglösung über Wasserdampf erhitzt ist; eine Färbung der betröpfelten Stellen in Gelb zeigt Salpetersäure an.

m. Eine Quantität des trocknen Rückstandes in Wasser gelöst und mit Weinsäure vermischt, zeigt bei einem weissen Niederschlag Kali an.

n. Eine andere Quantität des trocknen Rückstandes in wenig Wasser gelöst und mit antimonsaurem Kali vermischt, zeigt bei einem entstehenden Niederschlag Natron an.

o. Eine andere Quantität des eingetrockneten Rückstandes oder zweckmässiger des nur stark concentrirten Probewassers in einer Retorte mit Kalilauge vermischt und erhitzt, zeigt in dem in einer angelegten und gut abgekühlten Vorlage befindlichen, in Weingeist gelösten Platinchlorid durch einen Niederschlag Ammoniak an.

p. Auch die Quellsäuren können in dem zur Trockne verdunsteten Probewasser dadurch nachgewiesen werden, dass man den Rückstand mit Kalilauge kocht, die klar abgegossene Lauge mit Essigsäure versetzt und dann essigsaures Kupferoxyd zumischt, durch welches die Quellsäure braun, die Quellsäure aber grün niedergeschlagen wird.

Wenn das in Untersuchung genommene Wasser aus Gebirgen quillt, in

welchen Grubenbau getrieben wird, also ein Grubenwasser ist, so kann es Metallsalze und Arsensäure enthalten; man prüft dann ferner:

q. Mit Blutlaugensalz; das in dem Probewasser bei Gegenwart von Eisen einen blauen, bei Gegenwart von Kupfer einen röthlichen Niederschlag oder gleichgefärbte Trübungen veranlasst.

r. Mit Ammoniak; giebt dieses einen blauen, im Ueberschuss mit lasurblauer Farbe löslichen Niederschlag, so ist Kupfer vorhanden; ist der Niederschlag weiss, so kann Zinkoxyd oder Thonerde vorhanden sein und diese sind dadurch zu unterscheiden, dass der Zinkoxydniederschlag in einem Ueberschuss von Ammoniak, der Thonerdeniederschlag aber in Kalilauge löslich ist; bei Gegenwart von Eisen oder Mangan entsteht durch Ammoniak ein weisslicher oder grünlicher und bald braun werdender oder sogleich ein brauner Niederschlag.

s. Im Marsh'schen Apparat (vergl. bei Arsenermittlung) wird Arsen in dem fast gänzlich eingedampften Probewasser ermittelt.

Sollen die luftförmigen Beimengungen des Wassers ermittelt werden, so muss man das Wasser an der Quelle in einem Kolben, der davon angefüllt wird, sammeln und diesen, nach Aufsetzen eines durchbohrten Korkes mit einer zweischenklig gebogenen Glasröhre, so lange erhitzen, als noch durch das Kalkwasser, in welchen der äussere Schenkel der Gasleitungsröhre bis an den Boden des Gefässes befindlich ist, Luftblasen in die Höhe steigen. Wird das Kalkwasser getrübt, so ist freie Kohlensäure oder ein saures kohlen-saures Salz vorhanden und verschwinden die Luftblasen darin gänzlich, so ist kein anderer luftförmiger Körper vorhanden. Steigen jedoch in dem Kalkwasser und besonders vom Anfang Luftblasen unabsorbirt in die Höhe, so sind andere Gasarten, gewöhnlich Stickstoffgas und Sauerstoffgas vorhanden. Man muss in diesem Fall die Vorrichtung dahin ändern, dass man auf den Kolben mit frischem Probewasser mittels eines Korkes eine S-förmig gebogene Gasleitungsröhre setzt und das beim Erhitzen auftretende Gas nach einem mit Quecksilber gefüllten und in Quecksilber umgestürzten Gefäss leitet. Ist die Luftausreibung beendigt, so lässt man in dem umgestürzt bleibenden Gefäss ein Stück trocknen Aetzkalis aufsteigen, welches sich in dem mit übergegangenem Wasser löst und bei einiger Bewegung die vorhandene Kohlensäure absorbirt, aber das Gemenge von Stickstoffgas und Sauerstoffgas zurücklässt, welches dann nach dem unten bei der Ermittlung der Bestandtheile der atmosphärischen Luft angegebenen Verfahren weiter untersucht wird.

2) Quantitative Ermittlung der Bestandtheile des Wassers.

Nachdem auf die angegebene Weise die Bestandtheile des Wassers ihrer Qualität nach bestimmt worden sind, schreitet man zu der quantitativen Untersuchung, für die wir im Nachstehenden das Bild eines Wassers mit den verschiedenartigsten Bestandtheilen geben:

a. Eine grössere Quantität des Probewassers, wenigstens 10 Pfund, wird mit so viel Essigsäure vermischt, dass eine saure Reaction eintritt, und nach und nach in einer gegen einfallenden Staub geschützten Porzellanschale bis auf $\frac{1}{10}$ verdunstet, der Rückstand in ein geräumiges Glasgefäss gegeben, die Schale mit etwas essigsauren Wassers vollständig ausgespült und das Evaporat nebst dem Spülwasser so lange mit essigsaurem Baryt vermischt und zwar in kleinen Quantitäten, als in der hellgewordenen Flüssigkeit ein neuer Zusatz desselben noch eine Trübung veranlasst. Nach dem Absetzen des Niederschlages wird die helle Flüssigkeit abgossen, der trübe Theil aber, um den Niederschlag dichter zu machen, bis zum Sieden erhitzt, auf ein genässtes Filter gebracht und hier mit destillirtem Wasser nachgewaschen, bis ein Tropfen des Ablaufenden beim Verdunsten auf einem reinen Platinblech oder Uhrglas keinen Rückstand mehr hinterlässt. Das Filter wird dann mit

seinem Inhalt getrocknet und auf einer gewogenen Platinschale so lange geglüht, bis der Rückstand weiss geworden ist; er besteht aus schwefelsaurem Baryt, dessen Menge durch die Gewichtszunahme der Platinschale ermittelt wird: in 100 Theilen desselben sind 34,33 Theile Schwefelsäure enthalten.

b. Die Flüssigkeit und das Waschwasser von schwefelsaurem Baryt (in a.) wird gelinde erwärmt und so lange mit einer Lösung von essigsaurem Silberoxyd vermischt, als diese eine Trübung verursacht, dann das Gemische in einem bedeckten Gefäss an einem dunklen Ort der Ruhe überlassen, bis sich der Niederschlag vollständig zu Boden gesetzt hat, hierauf die helle Flüssigkeit abgossen und jener auf ein Filter gebracht, wo er wie zuvor mit destillirtem Wasser ausgewaschen und getrocknet wird. Man löst ihn von dem Filter nach einem gewogenen Porzellantiegel ab, bedeckt ihn mit der Asche des verbrannten Filters und bringt den Tiegel zum Glühen; sein Inhalt ist Chlorsilber und 100 Theile desselben entsprechen 24,74 Theilen Chlors.

c. Die Flüssigkeit und das Waschwasser vom Chlorsilber wird zur Entfernung des Baryts mit Schwefelsäure vermischt und das Filtrat und Waschwasser vom schwefelsauren Baryt zur Beseitigung des überschüssigen Silberoxydes bis zur vollständigen Zersetzung desselben mit Schwefelwasserstoffgas behandelt und dann der Ruhe überlassen, die Flüssigkeit hell abgossen und mit dem Waschwasser des auf ein Filter gebrachten Schwefelsilbers (welches dann ausser Arbeit kommt) so weit verdunstet, dass ohngefähr $\frac{1}{20}$ der zur Untersuchung genommenen Quantität Wassers übrig bleibt. Das sauer reagierende Evaporat wird nun vollständig durch oxalsaures Ammoniak gefällt, der aus oxalsaurem Kalk bestehende Niederschlag nach dem Abgiessen der hellgewordenen Flüssigkeit auf ein Filter gebracht, gehörig ausgewaschen, getrocknet und in einer abgewogenen Platinschale bei nach und nach gesteigerter Erwärmung bis zum Glühen so lange erhitzt, bis er vollkommen weiss erscheint, dann aber der Abkühlung überlassen, mit etwas kohlenaurer Ammoniaklösung befeuchtet und wieder, aber schwächer erhitzt. Der Rückstand ist nun in kohlen-sauren Kalk verwandelt, der genau 56% reinen Kalks enthält.

d. Die Flüssigkeit nebst dem Waschwasser vom oxalsauren Kalk (in c.) wird mit so viel Barytwasser vermischt, dass eine stark alkalische Reaction eintritt, dann zur Trockne verdunstet, der Rückstand einige Zeit mit einer kleinen Quantität Wassers digerirt, hierauf auf ein Filter gebracht und der aus phosphorsauren Salzen des Baryts, der Magnesia und Thonerde bestehende unlösliche Theil vollständig mit Wasser ausgewaschen. Zur Trennung und quantitativen Bestimmung der Basen und der Phosphorsäure ist der Filterinhalt folgenden Arbeiten zu unterwerfen:

α . Das ausgewaschene Gemenge wird mit einem Ueberschuss von Schwefelsäure längere Zeit digerirt, dann mit Wasser vermischt, der Ruhe überlassen, die helle Flüssigkeit abgossen und der aus schwefelsaurem Baryt bestehende und ausser Arbeit kommende Absatz auf einem Filter ausgewaschen, das gesammte Filtrat mit kohlen-saurem Kali übersättigt und eingedampft, das Salz in einer Platinschale geglüht und der Rückstand in kochendem Wasser aufgenommen, der darin unlösliche Theil auf einem Filter mit Wasser ausgewaschen (die Flüssigkeit aber nach β . weiter behandelt), dann auf dem Filter selbst mit verdünnter Schwefelsäure übergossen und ausgewaschen und dieses saure Filtrat verdunstet und der Rückstand in einer gewogenen Platinschale geglüht, wobei wasserfreie schwefelsaure Magnesia hinterbleibt, welche genau $\frac{1}{3}$ reiner Magnesia enthält.

β . Die Flüssigkeit, welche in α . aus der basischen Salzmasse mit reinem Wasser erhalten wird, ist mit Salpetersäure beinahe zu sättigen

und (um die Pyrophosphorsäure in gewöhnliche Phosphorsäure zu verwandeln) einige Zeit aufzukochen; nach dem Erkalten wird sie mit salpetersaurem Silberoxyd bis zur vollständigen Fällung vermischt, das Ganze der Ruhe überlassen, die helle Flüssigkeit abgegossen, der Bodensatz auf ein Filter gebracht, gehörig ausgewaschen und scharf getrocknet; er besteht aus phosphorsaurem Silberoxyd, 34,15 Procent Phosphorsäure enthaltend.

y. Die Flüssigkeit nebst dem Waschwasser vom phosphorsaurem Silberoxyd wird bis zur sauren Reaction mit Salzsäure vermischt und erwärmt, hierauf das gebildete Chlorsilber auf einem Filter getrennt und abgewaschen, das gesammte Filtrat vom Chlorsilber aber mit überschüssigem Ammoniak vermischt, wodurch Thonerde hydratisch als eine weisse Gallerte gefällt wird; nach dem Auswaschen wird sie getrocknet, geglüht, gewogen und nach der gefundenen Quantität in Rechnung gebracht.

Gewöhnlich ist die Thonerde in so geringer Menge vorhanden, dass man zur quantitativen Bestimmung derselben eine weit grössere Quantität Wassers — 50 bis 100 Pfund und darüber — anfangs in einem blanken kupfernen Kessel, zuletzt in einer Porzellanschale bis auf einen geringen wässerigen Rückstand verdampfen muss, um wägbare Mengen von Thonerde abcheiden zu können. Dieser wässerige Rückstand wird mit überschüssiger Kalilauge bis zum Sieden erhitzt, das Gemische filtrirt, das Filtrat mit Essigsäure übersättigt und die saure Flüssigkeit mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Ammoniak gefällt, der entstehende Niederschlag aber gehörig ausgewaschen, getrocknet, geglüht, gewogen und als reine Thonerde berechnet. Ueber die Bestimmung der Quellsäure und Quellsatzsäure in der von der Thonerde abfiltrirten Flüssigkeit vergl. unter h.

e. Die Flüssigkeit nebst dem Waschwasser von den unlöslichen phosphorsaurer Salzen (unter d.) wird mit Schwefelsäure angesäuert und einige Zeit digerirt, der Niederschlag (aus schwefelsaurem Baryt bestehend) durch Filtration beseitigt und ausgewaschen, das gesammte Filtrat in eine Retorte gegeben, diese in ein Chlorcalciumbad (Wasser mit $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Chlorcalcium) gesetzt und hier bis zur Trockne ihres Inhalts abdestillirt, das Destillat aber in einer gut abgekühlten, zum Theil mit Barytwasser angefüllten Vorlage angesammelt. Hierbei gehen die in a. zugesetzte freie und die in b. und c. aus den zugesetzten essigsauren Salzen abgeschiedene Essigsäure und die Salpetersäure des Probewassers selbst über und werden von dem Baryt gebunden. Das Gemische des Destillates mit dem Barytwasser muss nach beendigter Destillation noch alkalisch reagiren, gegenheils aber Barytwasser bis zur alkalischen Reaction zugesetzt werden; man verdampft es nach der Sättigung mit Essigsäure zur Trockne, zieht den Rückstand mit Weingeist, welcher den essigsauren, aber nicht den salpetersauren Baryt löst, vollständig aus, löst das darin Unlösliche in Wasser und fällt die Flüssigkeit mit Schwefelsäure; aus dem Gewicht des gewaschenen, getrockneten und geglühten schwefelsauren Baryts berechnet man die Menge der an den Baryt gebunden gewesenen Salpetersäure, indem 100 Theile schwefelsauren Baryts 46,35 Theilen wasserfreier Salpetersäure entsprechen.

f. Der Rückstand der Destillation von e. enthält nur noch die schwefelsauren Alkalien; man spült ihn mit wenig Wasser vollständig aus der Retorte und verdampft die Lösung in einer gewogenen Platinschale, die nach dem Eintrocknen des Inhalts geglüht wird; ihre Gewichtszunahme drückt die Menge des schwefelsauren Alkalis aus, das aber meist nicht oder wenigstens nicht gänzlich als diese Verbindung, sondern als ein anderes Sauerstoffsalz oder auch als ein Haloidsalz in dem Probewasser enthalten ist.

Wenn das Alkali nur aus Natron besteht, so entsprechen 100 Theile des geglühten Salzes 43,66 Theilen wasserfreien Natrons. Das geglühte Salz muss jedoch auch auf Kali untersucht werden, was auf folgende Weise geschieht; es wird mit dem doppelten Gewicht Chlorbaryums und einigen Tropfen Wassers zusammengerieben, nach einiger Zeit das Gemenge mit Weingeist übergossen und auf einem Filter vollständig damit ausgewaschen, das Filtrat in einer Porzellanschale durch Verdunsten concentrirt und das Evaporat mit einer weingeistigen Lösung des Platinchlorides gefällt (durch die Behandlung des schwefelsauren Alkalis mit Chlorbaryum wird nemlich schwefelsaurer Baryt und Chloralkalimetall gebildet und — wenn Kali vorhanden ist — Chlorkalium in Verbindung mit Platinchlorid niedergeschlagen). Das gefällte Doppelsalz wird mit Weingeist ausgewaschen, getrocknet, geglüht und der Rückstand mit Wasser ausgefangt, getrocknet und stark erhitzt, wobei reines Platin erhalten wird. 100 Theile desselben entsprechen 89,54 Th. schwefelsauren Kalis und die berechnete Menge des letzteren wird von der gefundenen Quantität des schwefelsauren Alkalis abgezogen (und der Rest als schwefelsaures Natron auf reines Natron berechnet); 100 Theile des berechneten schwefelsauren Kalis entsprechen aber 54,0 Th. reinen Kalis.

g. Für die Bestimmung des Ammoniaks, Mangans und Eisens wird eine besondere Quantität des Wassers bis auf $\frac{1}{20}$ seines Volumens verdampft, das Evaporat mit dem Spülwasser nach einer Retorte gespült, hier mit einem Ueberschuss von kohlen-saurem Natron vermischt und, nach Anlegung einer theilweise mit wässriger Salzsäure, in welche der Retorten-hals einmündet, angefüllten Vorlage vorsichtig der Destillation unterworfen, bis etwa die Hälfte übergegangen ist. Bei dieser Behandlung wird vorhandenes Ammoniaksalz zersetzt und als kohlen-saures Ammoniak nach der Salzsäure in der Vorlage geführt, um hier in Salmiak überzugehen. Das saure Destillatgemische wird durch Verdampfen concentrirt und mit einer weingeistigen Platinchlorid-lösung gefällt, der Niederschlag mit Weingeist gewaschen, getrocknet und vorsichtig geglüht, wobei reines Platin hinterbleibt, das gewogen wird. 100 Theile desselben entsprechen 17,27 Theilen Ammoniaks oder vielmehr 18,28 Theilen Ammoniums in einem Haloidsalz oder 26,4 Theilen Ammoniumoxydes in einem Sauerstoffsalz.

α. Der Rückstand in der Retorte wird mit Salzsäure übersäuert, nach einer Porzellanschale mit Wasser gespült, bis auf $\frac{1}{40}$ des in Untersuchung genommenen Wassers eingedampft, das Evaporat mit einem Ueberschuss von Kalilauge vermischt, das Ganze auf ein Filter gebracht, mit destillirtem Wasser gehörig der Niederschlag ausgewaschen, dieser dann auf dem Filter in heisser verdünnter Salzsäure gelöst und mit Wasser nachgespült, das Filtrat zur Trockne verdunstet, der Rückstand in etwas Wassers aufgenommen, die Lösung mit $\frac{1}{4}$ ihres Volumens essigsaurer Kalilösung vermischt und bis zum Kochen erhitzt, worauf man das Ganze der Ruhe überlässt, die heisse helle Flüssigkeit abgiesst und den Eisenoxydniederschlag auf einem Filter mit kochendem Wasser auswäscht, trocknet, an der Luft glüht und sein Gewicht bestimmt. 100 Theile erhaltenen Eisenoxydes entsprechen genau 90 Theilen Eisenoxydul, als welches gewöhnlich das Eisen in einem Wasser und zwar in der Regel als saures kohlen-saures Salz enthalten ist.

β. Die vom Eisenoxyd abfiltrirte Flüssigkeit nebst dem Waschwasser wird etwas concentrirt, nöthigen Falles genau durch Ammoniak neutralisirt und mit Schwefelammonium vermischt; ist Mangan vorhanden, so wird dieses als Schwefelmanganhydrat gefällt. Man

wäscht dasselbe, wenn seine Menge wägbar ist — denn gewöhnlich sind nur Spuren vorhanden — mit Wasser gehörig aus und erhitzt es bis zur Zersetzung mit kohlenurem Natron und wäscht den Niederschlag aus; nach dem Trocknen wird er an der Luft geglüht und gewogen; er ist nun Manganoxydoxydul und 100 Theile desselben entsprechen 93 Theilen Manganoxyduls.

k. Wenn (nach d. y. im Zusatz) bei der Bestimmung der Thonerde aus einer besonderen eingedampften Quantität des mit überschüssigem Kali verdampften Wassers eine dunkle Färbung eintritt, so kann man auf das Vorhandensein von Quellsäuren schließen. Diese werden aus der von der Thonerde getrennten Flüssigkeit dadurch ermittelt, dass man letztere mit Kalilauge vermischt, durch Verdunsten concentrirt, dann etwas Essigsäure zusetzt und nun mit essigsauerm Kupferoxyd fällt; entsteht hierbei kein brauner, sondern ein grüner Niederschlag, so muss man noch so lange Essigsäure zusetzen, bis ein rein brauner Niederschlag entsteht, der nach Beendigung der Fällung auf ein Filter gebracht und ausgewaschen wird. Das Filtrat davon wird dann mit kohlenurem Ammoniak neutralisirt und abermals mit essigsauerm Kupferoxyd vollständig gefällt; der nun entstehende Niederschlag ist grün und die Verbindung der Quellsäure, der braune dagegen die der Quellsäure mit Kupferoxyd; jeder der ausgewaschenen Niederschläge wird stark getrocknet und gewogen, dann aber an der Luft geglüht und der Gewichtsverlust ermittelt, welcher die Menge der Quellsäuren angiebt.

i. Zur quantitativen Bestimmung der freien und gebundenen Kohlensäure wird eine besondere Probe des (am sichersten für diesen Versuch unmittelbar an der Quelle geschöpften) Wassers in einem damit beinahe angefüllten Kolben von $1\frac{1}{2}$ bis 2 Quart Inhaltes gegeben und in dieses mittels eines zweimal durchbohrten Korkes eine zweiseitig gebogene Gasleitungsröhre und ein langröhriker Trichter so eingesetzt, dass der Schenkel der ersteren nur eben unter den Kork, die Röhre des Trichters aber bis nahe am Boden des Kolbens langt. Der Kolben wird im Sandbad bis zum Sieden erhitzt, der äussere Schenkel der Röhre aber vom Anfang an in ein fast dicht verschlossenes Gemische von Kalkwasser und Ammoniak geführt, worin die Kohlensäure gebunden wird, und das Sieden $\frac{1}{2}$ Stunde hindurch unterhalten. Dann wechselt man das Gefäss, das das ammoniakalische Kalkwasser enthält, mit einem anderen, ein gleiches Gemische enthaltendes Gefäss, und giesst durch den Trichter ohngefähr $\frac{1}{100}$ von dem angewandten Wasser Salzsäure zu dem Kolbeninhalt, der nun weiter $\frac{1}{2}$ Stunde im Sieden erhalten wird. Der Inhalt der beiden Gefässe mit ammoniakalischem Wasser wird jeder für sich, aber auf gleiche Weise behandelt. Man prüft fürerst die überstehende helle Flüssigkeit, ob sie noch durch Kalkwasser gefällt wird und — wenn dieses der Fall ist — setzt von diesem so viel zu, dass die von Ammoniak gebundene Kohlensäure vollständig an den Kalk zu unlöslichem kohlenurem Kalk tritt. Ist die Fällung beendigt, so wird das Gefäss wohl verschlossen der Ruhe überlassen, bis sich die Flüssigkeit vollkommen geklärt hat; sie wird dann abgossen und der Bodensatz auf ein Filter gebracht (ist ein Theil desselben so fest mit den Glaswänden verbunden, dass er sich durch Umschwenken und Reiben mit der kurzbeschnittenen Fahne eines Federkiels nicht ablösen lässt, so giebt man einige Tropfen Salzsäure und etwas Wassers in das Gefäss, wodurch er gelöst wird, fällt diese Lösung nebst dem Spülwasser mit der nöthigen Menge kohlenurem Natrons und bringt den einige Male mit reinem Wasser abgespülten Niederschlag zu dem ersten auf dem Filter); gehörig ausgewaschen, getrocknet und schwach geglüht; er besteht aus kohlenurem Kalk, der 44% Kohlensäure enthält. Ist bei dem Kochen des Probewassers für sich gar kein kohlenurem Kalk aus dem ammoniakalischen Kalkwasser niedergeschlagen worden und doch ein solcher nach dem Zusatz der Salzsäure erzeugt worden, so ist nur

neutrales kohlensaures Alkali in dem Wasser enthalten, was jedoch äusserst selten der Fall ist. Beträgt die Menge des kohlensauren Kalkes aus beiden Kalkwassergemischen gleich viel, so sind saure kohlensaure Salze vorhanden und ist die Menge des durch die Dämpfe des für sich gekochten Wassers gefällten kohlensauren Kalks grösser, als die, welche nach dem Zusetzen der Salzsäure entstanden ist, so ist ausser sauren kohlensauren Salzen auch freie Kohlensäure vorhanden.

k. Für die quantitative Bestimmung des Schwefelwasserstoffgases (und eines Schwefelalkalimetalles) im Wasser werden ebenfalls zwei besondere Proben verwendet. Eine gewogene Menge Wassers wird mit schwefelsaurem Silberoxydammoniak (d. h. einer schwefelsauren Silberoxydlösung, die im Ueberschuss mit Ammoniak vermischt ist) gefällt und der entstehende Niederschlag nach dem Absetzen und Abgiessen der hellen Flüssigkeit auf ein trocken gewogenes Filter gebracht und hier fürerst mit Ammoniak, dann mit verdünnter Essigsäure und zuletzt mit reinem Wasser gewaschen, getrocknet und gewogen. 100 Theile des erhaltenen Schwefelsilbers entsprechen 13,74 Theilen Schwefelwasserstoffes oder 12,9 Theilen Schwefels in irgend einem Schwefelmetall. Eine andere gleiche Quantität des Probewassers wird bei Abschluss der Luft $\frac{1}{2}$ Stunde hindurch gekocht und nach dem Erkalten ebenfalls mit schwefelsaurem Silberoxyd-Ammoniak vermischt; entsteht dadurch gar kein Niederschlag, so ist das im ersten Versuch erhaltene Schwefelsilber nur durch die Gegenwart von Schwefelwasserstoff gebildet worden. Bildet sich aber ebenfalls ein Niederschlag, so ist er wie zuvor zu behandeln und sein Gewicht von dem im ersten Versuch erhaltenen abzuziehen. Was am Gewicht übrig bleibt, ist für freien Schwefelwasserstoff und die Gewichtsmenge des zuletzt erhaltenen Niederschlags auf an Metall gebundene Schwefel in Rechnung zu bringen.

l. Nachdem die Quantitäten der einzelnen Basen und Säuren oder aciden Bestandtheile nach den unter a bis k und den in den Zusätzen gemachten Angaben ermittelt, sie nach ihrer gegenseitigen Affinität zu Sauerstoff- und Haloidsalzen zusammengestellt und berechnet und die Gesamtmasse der Resultate durch Addition gefunden worden, schreitet man zur Controlle der Gesamtmasse dadurch, dass man eine Quantität Wassers für sich fürerst in einer Porzellanschale und zuletzt, nach dem gehörigen Abspülen der an der Schale festgesetzten Theile mit reinem Wasser, in einer abgewogenen Platinschale bis zur staubigen Trockne eindunstet und dann die Gewichtszunahme der Platinschale bestimmt. Das gefundene Gewicht muss nahe mit dem Gesamtgewicht der nach den Affinitäten geordneten Bestandtheile zusammentreffen und gewöhnlich etwas geringer sein, weil bei jenem Staub und Filterasche mit ins Spiel kommen. Die eingedampfte Salzmasse wird schliesslich zur Bestimmung der Kieselerde in der Platinschale selbst mit salzsaurem Wasser aufgeführt und nochmals zur staubigen Trockne verdunstet, dann mit Salzsäure durch und durch befeuchtet und hierauf in Wasser gelöst, die Flüssigkeit der Ruhe überlassen, hell abgossen und die ungelöste Kieselerde auf einem Filter ausgewaschen, getrocknet, gegläht und gewogen.

Zusätze.

1) Manche Mineralwässer enthalten neben in Kohlensäure gelöstem Kalk auch kohlensauren Baryt und Strontian. Um diese zu ermitteln und zu bestimmen, kocht man eine Portion des Probewassers längere Zeit für sich, wobei jene durch das Entweichen der Kohlensäure unlöslich werden; der Absatz wird auf ein Filter gespült und ausgewaschen, getrocknet, schwach erhitzt, gewogen und in wässriger Salpetersäure gelöst, das Filtrat zur staubigen Trockne verdunstet und der Rückstand vollständig mit Weingeist ausgezogen, der nur den salpetersauren Kalk löst; der ungelöste Theil wird in Wasser gelöst, durch

kohlensaures Natron gefällt, der Niederschlag ausgewaschen, getrocknet, schwach gegläht und gewogen; was nun an dem Gewicht des obigen Absatzes fehlt, ist als kohlensaurer Kalk in Rechnung zu bringen. Das etwaige Gemenge von kohlensaurem Strontian und Baryt wird in Salzsäure gelöst und die Lösung mit Kieselfluorwasserstoffsäure vom Baryt befreit und nach der Entfernung und Auswaschung des Niederschlags das Filtrat mit kohlensaurem Natron gefällt, wobei der Strontian resultirt; das Gewicht des kohlensauren Strontians nach dem Auswaschen, Trocknen und Glühen von dem des Gemenges abgezogen, giebt das des kohlensauren Baryts an.

2) In einigen Mineralwässern kommen geringe Quantitäten Lithions vor, das bei der quantitativen Untersuchung in f. mit auftritt und aus dem schwefelsauren Alkaligemische durch Weingeist getrennt werden kann, indem nur das schwefelsaure Lithion, aber nicht das schwefelsaure Kali oder Natron in Weingeist löslich ist. Man zerreibt das geglähte und gewogene schwefelsaure Alkaligemische, digerirt es einige Zeit mit Weingeist und wäscht es damit vollständig auf einem Filter aus, worauf das Unlösliche getrocknet, gegläht und gewogen wird; sein Gewichtsverlust drückt die Menge des gelösten schwefelsauren Lithions aus, welches 27,27 Procent reinen Lithions enthält. Zur Controlle wird auch der weingeistige Auszug verdunstet, des Rückstand gegläht und gewogen.

3) In den salinischen Wässern finden sich in der Regel neben Chlor geringe Mengen von Brom und Iod. Zur Bestimmung derselben wird eine grössere Quantität des Wassers so weit verdunstet, dass beim Erkalten eine Krystallisation eintritt. Die dabei bleibende Mutterlauge wird abgegossen und das Krystallisirte mit Wasser abgespült, die Mutterlauge und das Spülwasser aber nochmals concentrirt, um möglicher Weise eine neue Krystallisation zu beseitigen, die letzte Mutterlauge nebst dem Spülwasser aber lange Zeit hindurch mit Chlorgas behandelt, wodurch die Brom- und Iodmetalle zersetzt werden. Hierauf wird das Gemische mit Aether einige Male geschüttelt und die ätherische Schicht so oft abgelassen, bis frischer Aether keine Färbung mehr erleidet. Die gesammte ätherische Flüssigkeit wird mit soviel Kalilauge vermischt und geschüttelt, dass jene vollkommen farblos erscheint, worauf sie beseitigt, die alkalische Flüssigkeit aber eingedampft und der Rückstand bei Abschluss der Luft stark gegläht wird. Das zurückbleibende Salz wird in Wasser gelöst, die Lösung mit Salpetersäure neutralisirt und durch salpetersaures Silberoxyd gefällt, der Niederschlag fürerst mit reinem Wasser ausgesüsst und dann mit Ammoniak digerirt, hierauf auf einem Filter mit Ammoniak vollständig ausgewaschen und scharf getrocknet; er besteht aus Iodsilber, das 54% Iod enthält. Die ammoniakalische Flüssigkeit wird mit Salpetersäure schwach übersättigt, wodurch bei Gegenwart von Bromsilber dieses wieder gefällt, mit reinem Wasser ausgewaschen und scharf getrocknet wird; es enthält 42,6% Brom.

4) Ueber die Ermittlung des Arsens in Wasser wird auf diesen Artikel selbst verwiesen und es ist hier nur noch die des Kupfers und Zinks, die neben Eisenoxydul und Thonerde, für die die quantitative Bestimmung schon im Vorgehenden sub d und g angegeben, in manchen Grubenwässern vorkommen zu beschreiben. Eine bestimmte, nöthigen Falles durch Verdampfen concentrirte Quantität des Wassers wird mit etwas Salzsäure vermischt und so lange mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, bis das Wasser kräftig danach riecht. Man überlässt nun das Ganze der Ruhe, giesst die helle Flüssigkeit ab, bringt den Bodensatz auf ein Filter, wäscht ihn mit ausgekochtem reinem Wasser aus, löst ihn dann in der nöthigen Menge Salpetersäure, fällt die Lösung mit einem Ueberschuss von Kalilauge, erhitzt den entstehenden Niederschlag mit der Flüssigkeit bis zum Sieden und bis er vollkommen schwarz geworden ist, bringt ihn auf ein Filter, wäscht ihn mit Wasser aus, trocknet und glüht ihn bei Zutritt der

Luft, wobei Kupferoxyd hinterbleibt, das gewogen und als solches in Rechnung gebracht wird. Die von dem durch Schwefelwasserstoff erzeugten Niederschlag abgegossene Flüssigkeit und dessen Waschwasser wird mit Ammoniak neutralisirt und mit Schwefelwasserstoff gefällt, wobei Thonerdehydrat und Schwefelzinkhydrat (nebst geschwefeltem Mangan und Eisen) niedergeschlagen wird. Der Niederschlag wird gehörig ausgewaschen und dann durch Erwärmen in Salzsäure gelöst, die Lösung aber mit einem Ueberschuss von Ammoniak gefällt und der Niederschlag (von Eisen, Mangan und Thonerde) anfangs mit Ammoniak, dann mit reinem Wasser ausgewaschen, das gesammte Filtrat von dem Niederschlag aber mit Salzsäure neutralisirt, bis zum Sieden erhitzt und mit kohlensaurem Natron gefällt, wobei kohlensaures Zinkoxydhydrat gefällt wird; man bringt es auf ein Filter, worauf es ausgewaschen und getrocknet, dann aber gegläht und gewogen wird; hierbei bleibt Zinkoxyd zurück, das als solches in Rechnung kommt. Das Gemenge von Thonerde und den Oxyden des Eisens und Mangans, das man bei der Isolirung des Zinks erhält, kann schliesslich noch nach den oben gegebenen Regeln geschieden und jeder einzelne Theil bestimmt werden.

Die Untersuchung der Aschenarten.

Alle Pflanzenkörper und die vorweltlichen Ueberreste derselben, die Braunkohlen und Steinkohlen, hinterlassen beim Verbrennen unter hinreichendem Zutritt von atmosphärischer Luft diejenigen Mineralstoffe, die während des Vegetationsprocesses der lebenden Pflanzen aus dem Boden aufgesaugt worden sind oder die sich aus der umgebenden Erdart den Lagern von Braunkohlen und Steinkohlen (auch von Torf) den pflanzlichen Ueberresten beigemischt haben. In der Asche der Pflanzen selbst sind aber stets verschiedene Alkalisalze enthalten, die in den übrigen Aschenarten fehlen. Die weiteren Bestandtheile der Aschenarten sind aber derartig, dass sie nur in verschiedenen Flüssigkeiten löslich und dadurch scheidbar sind, wesshalb die Untersuchungen derselben Beispiele für die mannichfaltigste Behandlungsweise bei analytischen Arbeiten sind.

Die Ermittlung der feuerbeständigen Theile in den brennbaren Körpern muss der Untersuchung der Aschen selbst in der Regel vorangehen. Man erhitzt die lufttrocknen Pflanzentheile, die Braunkohle u. s. w. auf einem flachen Teller bei 120° so lange, bis sie nichts mehr am Gewicht verlieren; der Verlust besteht meist in Wasser, von dem bei solchen mit flüchtigen Bestandtheilen etwa 1% für diese in Rechnung gebracht werden kann. Hierauf wird eine abgewogene Quantität — etwa 1000 Gran — der vollkommen ausgetrockneten Substanz auf einem blanken Eisenblech über freiem Kohlenfeuer unter Umrühren mit einem eisernen Spatel so lange erhitzt, bis sich Alles in eine grauweiße Asche verwandelt hat. Ist die Substanz für sich zu schwierig oder nur in einer sehr hohen Temperatur einzuäschern, so begünstigt man die Verbrennung durch von Zeit zu Zeit stattfindendes Aufstreuen von reinem salpetersaurem Ammoniak, wobei man jedoch vorsichtig verfahren muss, damit nicht durch die auftretenden Gasarten Aschentheile weggerissen werden. Nach vollendeter Einäschern wird der Rückstand gewogen und bei seiner quantitativen Untersuchung nach folgenden Regeln verfahren.

a. Die frisch dargestellte oder — bei gegebenem Material — die noch

mals geglühte Asche wird mit der 10fachen Menge Wassers $\frac{1}{4}$ Stunde hindurch gekocht, dann das Ganze auf ein Filter gebracht und hier so lange mit kochendem Wasser ausgewaschen, bis das Ablaufende nicht mehr durch salpetersaures Silberoxyd und durch Chlorbaryum getrübt wird, worauf man das Filter mit seinem Inhalt trocknet, glüht und dem Gewicht nach bestimmt.

α. Das gewonnene Filtrat von der Asche, dessen Bestandtheile aus einer anderen Probe bereits wie die des Wassers (s. S. 849 ff.) qualitativ erforscht worden sind, wird nebst dem Waschwasser bis zur staubigen Trockne eingedampft, der Rückstand geglüht und gewogen. Das gefundene Gewicht drückt die Menge der in Wasser löslichen Aschenbestandtheile aus und muss mit dem Gewichtsverlust, den die Asche selbst durch das Erschöpfen mit kochendem Wasser erlitten hat, übereinstimmen.

β. Da in den Pflanzenaschen vorzugsweise lösliche kohlensaure Salze in Betracht kommen und deren Werth bestimmen, so wird in der Hälfte oder in dem Viertheil der eingedampften und geglühten Salzmasse deren Kohlensäure in der Weise bestimmt, dass man diese Portion in Wasser gelöst von einer genau abgewogenen Menge wässriger Salzsäure und zuletzt davon nur tropfenweise vollständig neutralisirt und dann die verbrauchte Menge Salzsäure dem Gewicht nach bestimmt. Dann wird genau dieselbe Quantität wässriger Salzsäure abgewogen und sie, wie bereits S. 554 bei der Prüfung des Essigs angeführt ist oder später bei der Acetimetrie angegeben wird, mit einem hinreichend schweren abgewogenen Stück Marmors in Berührung gesetzt und — wenn keine weitere Gasentwicklung davon mehr bemerkbar ist — die Flüssigkeit abgossen, das übrig gebliebene Marmorstück in reinem Wasser abgespült, scharf getrocknet und gewogen. 100 Theile an ihm stattgefundenen Verlustes drücken 44 Th. Kohlensäure aus, welche genau durch dieselbe Quantität Säure aus den eingedampften Aschenbestandtheilen entwickelt worden sind. — Oder man behandelt die eingedampfte Salzmasse ganz in der Weise, wie bei der Wasseruntersuchung zur Bestimmung der gebundenen Kohlensäure in den sauren kohlensauren Salzen S. 855 unter i angegeben worden ist, indem man die Lösung in einem Kolben giebt, auf den eine Trichterröhre und eine zweiseitenklig gebogene Gasleitungsröhre mittels eines dichtschiessenden Korkes gesetzt ist, jenen im Sandbad erhitzt, durch das Trichterrohr die nöthige Menge Salzsäure nachlaufen lässt, das Gas in ammoniakalisches Kalkwasser leitet und den sich hier bildenden kohlensauren Kalk daraus bestimmt.

γ. Die andere Hälfte oder dreiviertel Portion des eingedunsteten und geglühten Salzes wird in der hinreichenden Menge reinen Wassers gelöst und nun in der Lösung die Schwefelsäure, das Chlor, die Alkalien, Magnesia, Phosphorsäure u. s. w. nach den oben beim Wasser gegebenen Regeln ermittelt und bestimmt.

b. Der in kochendem Wasser unlösliche Theil der Asche wird in einem hohen Cylinderglas mit der dreifachen Menge Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht und einer grösseren Quantität Wassers längere Zeit unter Umrühren digerirt, dann auf ein Filter gebracht und hier ausgewaschen, der Rückstand nach c (s. unten) und das Filtrat mit dem Waschwasser auf folgende Weise behandelt.

α. Die Flüssigkeit wird in einem verschlossenen Gefäss mit einem geringen Ueberschuss von Ammoniak vermischt der Ruhe überlassen, bis sich derselbe vollkommen geklärt hat, dann von dem Bodensatz abgossen, dieser — aus phosphorsaurem Kalk und Thonerde be-

stehend — auf ein Filter gebracht, gehörig ausgewaschen und das Filtrat nach β behandelt, der Inhalt des Filters aber mit Kalilauge digerirt und dann wieder ausgewaschen, getrocknet, gegläht, gewogen und als phosphorsaurer Kalk in Rechnung gebracht, die alkalische Flüssigkeit dagegen durch Salzsäure neutralisirt, mit Ammoniak gefällt und der Niederschlag gewaschen, getrocknet, gegläht, gewogen und als Thonerde berechnet.

β . Die von dem Gemenge aus Thonerde und phosphorsaurem Kalk (in α) abfiltrirte Flüssigkeit wird mit oxalsaurem Ammoniak gefällt und der Niederschlag ausgewaschen, getrocknet, gegläht, nach dem Erkalten mit festem kohlensaurem Ammoniak vermengt, nochmals schwächer erhitzt, gewogen und als kohlenaurer Kalk in Rechnung gebracht, das Filtrat nebst dem Waschwasser von dem oxalsauren Kalk aber mit kohlensaurem Natron vermischt unter Aufkochen bis zur Trockne verdunstet, der Rückstand in Wasser aufgenommen, auf ein Filter gebracht, ausgewaschen, getrocknet, gegläht und als Magnesia berechnet.

c. Der in Salpetersäure unlösliche Theil von b wird in einem Platintiegel mit gleich viel Schwefelsäure und Wasser zu einem Brei angerührt und bedeckt 24 Stunden hindurch in heissen Sand gesetzt, hierauf aber allmählig bis zum anfangenden Glühen erhitzt und der Rückstand in verdünnter Salzsäure aufgenommen. Dabei hinterbleibt die mit dem Alkali verbunden gewesene Kieselerde, welche nach dem Auswaschen getrocknet, gegläht und gewogen wird.

α . Die von der Kieselerde abfiltrirte Flüssigkeit mit dem Waschwasser wird mit kohlensaurem Ammoniak gefällt, der Niederschlag ausgewaschen, in Salzsäure gelöst, die Lösung zur Trockne verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst, mit $\frac{1}{4}$ des Volumens essigsaurer Kalilösung vermischt, die Mischung bis zum Sieden erhitzt, auf ein Filter gebracht, der Niederschlag mit kochendem Wasser ausgewaschen, getrocknet, gegläht, gewogen und als Eisenoxyd berechnet, die von diesem abfiltrirte essigsaurer Mischung aber mit Ammoniak neutralisirt, mit Schwefelammonium gefällt, der ausgewaschene Niederschlag in Salzsäure gelöst, die Lösung mit kohlensaurem Natron gefällt und der ausgewaschene, getrocknete, geglähte und gewogene, aus Manganoxydul nun bestehende Niederschlag auf Manganoxydul berechnet; 100 Theile von jenem entsprechen 93 Theilen Manganoxyduls.

β . Die von dem gefällten Eisen- und Manganoxyd abfiltrirte Flüssigkeit wird eingedunstet, gegläht und gewogen; der Rückstand ist schwefelsaures Alkali, das auf die bei der Untersuchung des Wassers unter f S. 854 angegebene Weise auf Kali und Natron weiter untersucht wird.

Bei der Untersuchung der Stein- und Braunkohlenaschen treten die im Wasser löslichen Bestandtheile sehr in Hintergrund, wesshalb die Analyse des wässerigen Auszuges weit einfacher ist; dieser Auszug besteht gewöhnlich nur aus schwefelsaurem Kalk und Eisenoxyd, wird jedoch wie Wasser näher qualitativ untersucht.

a. Zur Scheidung der genannten Bestandtheile der angegebenen Aschenarten wird diese mit kochendem Wasser vollständig erschöpft und das Filtrat, welches bei Gegenwart von schwefelsaurem Eisenoxyd sauer reagirt und durch Blutlaugensalz blau gefärbt wird, mit Chlorbaryum gefällt, wodurch

schwefelsaurer Baryt niedergeschlagen wird, der nach dem Auswaschen, Trocknen und Glühen $34\frac{1}{3}$ Procent Schwefelsäure anzeigt.

α. Die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit wird durch Schwefelsäure vom überflüssigen Baryt befreit und das Filtrat von diesem letzten Niederschlag mit Ammoniak gesättigt und durch oxalsaures Ammoniak gefällt, wobei oxalsaurer Kalk resultirt, der nach dem Auswaschen und Trocknen beim Glühen in kohlen-sauren Kalk mit 56% Kalk verwandelt wird.

β. Die vom oxalsauren Kalk abfiltrirte Flüssigkeit wird mit kohlen-saurem Ammoniak gefällt, der Niederschlag ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen als Eisenoxyd berechnet.

Finden sich bei der qualitativen Untersuchung noch andere Bestandtheile in dem wässerigen Auszug, so werden die Quantitäten desselben nach denselben Regeln, wie sie für die Ermittlung der Bestandtheile des Wassers angegeben sind, bestimmt.

b. Der in Wasser unlösliche Theil der Braun- und Steinkohlensasche wird mit kohlen-saurem Natron geschmolzen und dann weiter behandelt, wie für die Torfasche angegeben ist.

c. Zur Ermittlung des Kaligehaltes wird eine gewogene Quantität der Asche mit gleich viel Schwefelsäure und Wasser in einem Platintiegel 24 Stunden hindurch in heissem Sand digerirt, dann bis zur Verflüchtigung der überflüssigen Säure und bis zum Glühen erhitzt, die erkaltete Masse mit Wasser ausgekocht, das Filtrat mit essigsaurem Baryt gefällt, die Flüssigkeit von dem Niederschlag durch Filtriren getrennt, dieser gehörig ausgewaschen, das gesammte Filtrat zur Trockne verdunstet und geglüht; hierbei hinterbleibt ein Gemenge von kohlen-saurem Baryt und Kali, das noch heiss gewogen, dann mit Wasser ausgezogen, der kohlen-saure Baryt ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen wird. Die erhaltene Gewichts-differenz drückt die Menge des kohlen-sauren Kalis aus, das 67,8 Procent reinen Kalis enthält.

Bei der Torfasche treten die in Wasser löslichen Bestandtheile so in den Hintergrund, dass sie gewöhnlich für sich gar nicht, sondern nur in Verbindung mit denen der unlöslichen Bestandtheile bestimmt werden, wobei nach folgenden Regeln verfahren wird.

a. Die Asche wird mit der dreifachen Menge entwässerten kohlen-sauren Natrons in einem Tiegel bis zum ruhigen Fluss geglüht, die Masse mit Wasser ausgekocht, die alkalische Flüssigkeit mit Salzsäure übersättigt, zur Trockne verdunstet und wieder in Wasser gelöst, wobei die Kieselerde ungelöst bleibt, welche ausgewaschen, getrocknet und gewogen wird. Die von der Kieselerde abfiltrirte Flüssigkeit behandelt man weiter:

α. Sie wird nöthigen Falles mit Salzsäure angesäuert und die in der Mischung enthaltene Schwefelsäure durch Chlorbaryum gefällt, der Niederschlag ausgewaschen, getrocknet, geglüht, gewogen und die Schwefelsäure darin berechnet.

β. Das Filtrat vom schwefelsauren Baryt nebst dessen Waschwasser wird zur Verflüchtigung der freien Salzsäure zur Trockne verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst, mit einem Gemische von Chlorbaryum und Ammoniak gefällt und der Niederschlag ausgewaschen, getrocknet und geglüht; er besteht aus basisch phosphorsaurem Baryt, der 31,7 Procent Phosphorsäure enthält.

b. Der in Wasser unlösliche Theil der mit kohlen-saurem Natron geschmolzenen Asche wird mit Salzsäure digerirt und bis zur Trockne verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst und das Filtrat durch Vermischen mit

Ammoniak bis zur alkalischen Reaction von Eisenoxyd und Thonerde, die davon abfiltrirte Flüssigkeit durch oxalsaures Ammoniak vom Kalk und das Filtrat von oxalsaurem Kalk durch Vermischen mit kohlen-saurem Natron und Einkochen bis zur Trockne und Ausziehen des Rückstandes mit Wasser von der Magnesia getrennt, die man auf die angegebene Weise (nach vorheriger weiterer Zerlegung) behandelt und bestimmt.

c. Der auch in Salzsäure unlösliche Theil der Torfasche, welche aus freier und an Alkali gebundener Kieselerde besteht, wird endlich mit Schwefelsäure und Wasser digerirt, zuletzt bis zum Glühen erhitzt, in Wasser gelöst und die unlösliche Kieselerde nach dem Auswaschen getrocknet, geglüht und gewogen, die Flüssigkeit davon aber verdampft und geglüht, wobei schwefelsaures Alkali hinterbleibt, das auf die beim Wasser unter f angegebene Weise auf Kali und Natron geprüft und darin nöthigen Falles zerlegt wird.

Die Untersuchung der Kalk- und Mergelarten.

Die hierher gehörenden Stein- und Erdarten enthalten eigentlich keine in Wasser löslichen Bestandtheile und sind theilweise oder gänzlich in Salzsäure löslich. Nur bei den Mergelarten hat man die Aufmerksamkeit auf in Wasser lösliche Theile zu richten, wesshalb und wegen der besonderen Natur einzelner Bestandtheile die chemische Untersuchung complicirter wird.

Bei den Kalksteinarten kommen in der Regel nur der Gehalt von kohlen-saurem Kalk und Magnesia in Betracht, zu deren quantitativen Bestimmung auf folgende Weise verfahren wird, zu der unter b ff. noch die Regeln gegeben werden, die bei mehr zusammengesetzten Kalksteinen zur Ausführung der chemischen Untersuchung befolgt werden müssen.

a. Die abgewogene Quantität des zerriebenen Kalksteins wird in einem hohen Cylinderglas mit verdünnter Salpetersäure übergossen und gelinde erwärmt, bis sich bei weiterem Zusatz von Salpetersäure Nichts mehr löst, worauf die Flüssigkeit hell abgossen und der Bodensatz auf einem Filter ausgewaschen, getrocknet gewogen und als unlöslicher Theil berechnet wird.

α. Das Filtrat wird mit oxalsaurem Kalk gefällt und das Gewicht des ausgewaschenen, getrockneten, geglühten und nach dem Erkalten nochmals mit festem kohlen-saurem Ammoniak schwächer erhitzten Niederschlages als kohlen-saurer Kalk in Rechnung gebracht.

β. Die vom oxalsauren Kalk abfiltrirte Flüssigkeit nebst dem Waschwasser wird mit kohlen-saurem Natron unter Aufkochen eingedampft und der Rückstand in Wasser aufgenommen, auf ein Filter gebracht, das Unlösliche mit Wasser ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen; es besteht aus Magnesia, welche bei 100 Theilen 220 Theilen kohlen-saurer Magnesia entspricht.

Haben sich bei der qualitativen Prüfung einer besonderen Lösung des Kalksteins in Salpetersäure noch andere basische Bestandtheile vorgefunden, die man in derselben Weise wie die Bestandtheile des Wassers ermittelt, so wird in Betracht der Bestimmung dieser Basen und des Kalks nebst der Magnesia derselbe Gang befolgt, wie er für die quantitative Untersuchung des Wassers angegeben ist.

b. Ist der in Salpetersäure unlösliche Theil der Kalksteine bedeutend, beträgt er z. B. gegen und über 5%, und sollen die zu untersuchenden Kalksteine zu gewöhnlichem oder hydraulischem Kalk verwendet werden, so ist eine genaue Ermittlung der Bestandtheile des unlöslichen Theiles nothwendig und dieses geschieht auf die Weise, dass man ihn noch feucht zu wiederholten Malen mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron kocht, die Abkochung mit Salzsäure schwach übersättigt, zur Trockne verdunstet, den Rückstand mit Salzsäure befeuchtet und in Wasser aufnimmt, wodurch derjenige Theil von Kieselerde, welcher bei der Einwirkung der Salpetersäure abgeschieden wurde, gelöst und wieder abgeschieden wird.

c. Der mit kohlen-saurer Natronlösung erschöpfte Theil des Kalksteinrückstandes wird mit gleich viel Schwefelsäure und Wasser 24 Stunden hindurch in heissem Sand digerirt und dann bis zur Verjagung der überschüssigen Säure nach und nach bis zum Glühen erhitzt, worauf man den Rückstand in Wasser aufnimmt, wobei die an Basen gebunden gewesene Kieselerde zurückbleibt, die nach dem Auswaschen getrocknet, gegläht und gewogen wird. Sollte hierbei die Kieselerde noch nicht rein erscheinen, so wird sie nochmals mit Schwefelsäure behandelt oder der Kalksteinrückstand wird mit der 3- bis 4fachen Menge kohlen-sauren Natrons bis zum ruhigen Fluss erhitzt, die Masse in kochendem Wasser aufgenommen, mit Salzsäure übersättigt, das Gemische zur staubigen Trockne verdunstet, der Rückstand gleichmässig mit Salzsäure befeuchtet und dann im Wasser gelöst, wobei die Kieselerde zurückbleibt.

In der in dem einen oder andern Fall von der Kieselerde abfiltrirten Flüssigkeit können wiederum die gewöhnlicheren Basen, nemlich Kalk, Magnesia, Thonerde, Eisenoxyd und Manganoxydul enthalten sein; sie wird nach den oben angegebenen Regeln behandelt.

Die Untersuchung der Mergelarten verfällt in eine annähernde und in eine genaue Bestimmung der Bestandtheile.

Die annähernde Untersuchungsweise der Mergelarten besteht darin, dass man zu einer bestimmten Quantität Salpetersäure, deren Gehalt an wasserfreier Säure nach den späteren Angaben ermittelt worden ist, von einer abgewogenen Menge des gleichmässig und feingeriebenen Mergels in kleinen Portionen zusetzt, bis kein weiteres Aufbrausen stattfindet und die Flüssigkeit nicht mehr sauer reagirt, worauf das Gewicht des übrig gebliebenen Mergels ermittelt und nach dem Sättigungsvermögen der Salpetersäure die Menge des kohlen-sauren Kalks in der verbrauchten Quantität Mergels berechnet wird; sind z. B. zur Sättigung ein und derselben Quantität Salpetersäure 100 Th. Marmor oder 230 Th. Mergels erforderlich, so sind in letzterer Quantität nur 100 Th. kohlen-sauren Kalkes enthalten oder der Mergel zeigt 43,5% Gehalt an kohlen-saurem Kalk. Nach der Sättigung der Säure mit Mergel wird die Flüssigkeit mit Wasser angerührt und nach einigem Stehen noch trüb abgegossen, worauf man noch einige Male den Bodensatz mit Wasser anrührt und die trübe Flüssigkeit abgiesst, bis er als reiner Sand erscheint; er wird dann getrocknet und gewogen, das, was nun nach Zurechnung des kohlen-sauren Kalks an der Totalsumme des Mergels fehlt, wird als Thon in Rechnung gebracht.

Bei der genauen Untersuchungsweise der Mergelarten will man Das, was bei der vorigen als Kalk, Sand und Thon gefunden, näher nach den Bestandtheilen ermitteln und verfährt dann auf folgende Weise.

a. Eine Quantität des gleichmässig gemengten und feingeriebenen Mergels wird zu wiederholten Malen mit Wasser ausgekocht, bis diese Abkochung nicht

mehr durch Chlorbaryum und durch salpetersaures Silberoxyd getrübt wird. Die filtrirte Abkochung wird zur Trockne verdunstet und der Rückstand mit 60 procentigem Weingeist erschöpft, wobei schwefelsaurer Kalk zurückbleibt, der getrocknet, geglüht und gewogen wird. 100 Theile des geglühten Rückstandes entsprechen 126,45 Theilen wasserhaltigen schwefelsauren Kalks.

Der in Weingeist unlösliche Theil des Evaporates der wässerigen Abkochung des Mergels kann auch schwefelsaure Alkalien und Magnesia enthalten, welche dadurch ermittelt werden, dass man ihn mit Wasser auflöst und durch oxalsaures Ammoniak den Kalk, dann aus dem Filtrat durch Einkochen mit kohlen-saurem Ammoniak bis zur Trockne und Wiederlösen in Wasser die Magnesia und aus der von dieser erhaltenen Flüssigkeit durch Eindampfen und Glühen des Rückstandes die schwefelsauren Alkalien abscheidet, welche letztere auf die beim Wasser unter f angegebene Weise auf Kali und Natron untersucht werden.

b. Die weingeistige Lösung von a enthält die Chlorkalimetalle (und salpetersauren Kalk); sie wird verdunstet, in Wasser aufgenommen, die Lösung mit essigsaurem Silberoxyd gefällt und aus der Gewichtsmenge des gewaschenen, getrockneten und geglühten Chlorsilbers die des Chlors berechnet, indem 100 Theile Chlorsilbers 24,74 Theile Chlors enthalten.

c. Die vom Chlorsilber abfiltrirte Flüssigkeit wird mit dem Waschwasser furerst durch Salzsäure vom Silber befreit und das Filtrat davon verdunstet, geglüht und gewogen, der Rückstand in Weingeist gelöst und, wenn die Lösung dadurch fällbar ist, mit Chlorplatin niedergeschlagen, das gebildete Doppelsalz mit Weingeist abgewaschen, getrocknet, geglüht und mit Wasser ausgelaugt, die Lösung aber eingedampft, geglüht und gewogen; hierbei hinterbleibt Chlorkalium, dessen Gewicht von der eingedampften und geglühten Masse abgewogen, der etwaige Rest aber als Chlornatrium in Rechnung gebracht wird.

d. Der in kochendem Wasser unlösliche Theil des Mergels (von a) wird mit Wasser angerührt und nach einiger Ruhe die trübe Flüssigkeit abgessen, der Bodensatz noch so oft mit Wasser angerührt und abgessen, bis er als reiner Sand erscheint. Dieser selbst wird noch mit so viel verdünnter Salpetersäure übergossen und damit digerirt, dass die Flüssigkeit sauer bleibt, worauf man dieselbe auf den inzwischen vollständig abgesetzten und von der hellen Flüssigkeit durch Abgiessen getrennten abgeschlemmten Mergel giesst, den Sand auswäscht, scharf trocknet und dem Gewicht nach bestimmt.

e. Die salpetersaure Mischung von d wird nöthigen Falles noch mit mehr Salpetersäure vermischt, bis das Brausen aufhört, gelinde erwärmt, der Ruhe überlassen, dann die Flüssigkeit hell abgessen, der Bodensatz auf ein Filter gebracht, ausgewaschen, getrocknet, gewogen und als Thon, d. h. als ein Gemenge von kiesel-saurer Thonerde und kiesel-saurem Alkali nebst Kieselsäurehydrat und Eisenoxyd, in Rechnung gebracht.

Soll dieser Thon weiter nach seinen Bestandtheilen untersucht und diese dem Gewicht nach ermittelt werden, so wird er furerst von dem Kieselsäurehydrat dadurch getrennt, dass man ihn noch feucht zu wiederholten Malen mit einer Lösung von kohlen-saurem Natron kocht und die helle Flüssigkeit mit Salzsäure übersättigt, zur staubigen Trockne verdunstet, den Rückstand mit Salzsäure befeuchtet, in Wasser auflöst und das unlösliche Kieselerdehydrat auswäscht und trocknet. Dann wird der übrig bleibende Thon mit gleich viel Schwefelsäure und Wasser in einem Platintiegel zu einem Brei angerührt, dieser 24 Stunden hindurch in heissen Sand gesetzt und endlich bei bis zum Glühen gesteigerter Erhitzung die freie Säure

verjagt, der Rückstand mit Salzsäure befeuchtet, in Wasser aufgenommen, auf ein Filter gebracht und die daselbst zurückbleibende Kieselerde ausgewaschen, getrocknet, geglüht, gewogen und als gebunden gewesene in Rechnung gebracht. Die von dieser Kieselerde abfiltrirte Flüssigkeit wird endlich nach den bereits mehrere Male gemachten Angaben durch Ammoniak auf Eisenoxyd und Thonerde, dann durch Verdunsten und Glühen auf schwefelsaures Alkali untersucht.

f. Die von dem Thon (unter e) abgegossene Flüssigkeit und dessen Waschwasser wird in einem verschlossenen Gefäss mit Ammoniak übersättigt der Ruhe überlassen, wobei sich etwa vorhandener phosphorsaurer Kalk nebst Thonerde abscheidet. Dieser Niederschlag wird abfiltrirt und ausgewaschen, dann mit Kalilauge digerirt, dann wieder auf ein Filter gebracht, gehörig ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen als phosphorsaurer Kalk in Rechnung gebracht, das alkalische Filtrat aber mit Salzsäure neutralisirt und durch Ammoniak gefällt, wobei Thonerde resultirt, die ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen wird.

g. Die von der Thonerde und dem phosphorsauren Kalk getrennte Flüssigkeit und das Waschwasser wird mit Salpetersäure neutralisirt, durch Verdampfen etwas concentrirt und mit oxalsaurem Ammoniak gefällt, der Niederschlag aber durch Glühen in kohlen-sauren Kalk verwandelt und als solcher berechnet, während die vom oxalsauren Kalk abfiltrirte Flüssigkeit mit überschüssigem kohlen-saurem Natron kochend zur Trockne verdunstet, der Rückstand in Wasser aufgenommen auf ein Filter gebracht, das Unlösliche gehörig ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen wird; es besteht in Magnesia, von der 100 Theile 220 Theilen kohlen-saurer Magnesia entsprechen.

In ähnlicher und nachfolgender Weise werden die Thon- und Lehmarten untersucht, nur dass bei diesen keine in Wasser löslichen Theile in Betracht zu ziehen sind.

Die Untersuchung der Cemente und gebrannten Steine.

Diese Körper haben die Eigenthümlichkeit, welche aber auch die Thon- und Lehmarten erhalten, dass mit Ausnahme der Kieselerde die übrigen Bestandtheile nach stattgefundenem Glühen löslich in Salzsäure werden. Bei ihrer Untersuchung verfährt man auf folgende Weise:

a. Das höchst fein zerriebene Material wird in einer Platinschale so lange stark geglüht, bis kein weiterer Gewichtsverlust stattfindet, der in Kohlensäure und Wasser besteht.

Sollen die einzelnen Mengen der Kohlensäure und des Wassers bestimmt werden, so giebt man eine andere Quantität des Materiales in einen Glaskolben, auf welchem eine Trichterröhre bis zum Boden und eine zweiseitenkelige Gasleitungsröhre mittels eines Korkes eingesetzt ist, füllt den Kolben theilweise mit Wasser, erhitzt ihn im Sandbad zum Sieden, setzt an den äusseren Schenkel der Gasleitungsröhre ein mit ammoniakalischem Kalkwasser gefülltes Glas und giesst durch die Trichterröhre die hinreichende Menge Salzsäure, welche die Kohlensäure nach dem Kalkwasser treibt, worin sich kohlen-saurer Kalk niederschlägt, der nach $\frac{1}{2}$ stündigem Kochen des Kolbeninhaltes auf ein Filter gebracht, ausgewaschen und scharf getrocknet wird; er enthält 44% Kohlensäure und die berechnete Menge wird von

dem beim Glühen stattgefundenen Verlust abgezogen und der Rest als Wasser berechnet.

b. Die geglühte Quantität des Materiales wird mit der fünffachen Menge Salzsäure von 1,12 spec. Gew. in einer Porzellanschale übergossen, diese lose bedeckt auf heissen Sand gesetzt, der Inhalt bis nahe zur Trockne verdunstet, der Rückstand in der 20fachen Menge Wassers ausgenommen, die Flüssigkeit der Ruhe überlassen und hell abgossen und der ungelöste Theil nochmals mit der $2\frac{1}{2}$ fachen Menge Salzsäure eingedampft, in Wasser aufgerührt, auf ein Filter gebracht, ausgewaschen, getrocknet, geglüht, gewogen und als Kieselerde in Rechnung gebracht.

c. Die beiden von der Kieselerde abgossenen Flüssigkeiten und das Waschwasser derselben werden zusammengegossen, worauf man sie mit Ammoniak übersättigt in einem verschlossenen Glas einige Zeit digerirt und der Ruhe überlässt, den hellen Theil abgiesst und den Bodensatz gehörig auswäscht.

α . Dieser aus Thonerde und Eisenoxyd bestehende Absatz wird mit Kalilauge digerirt, dann auf einem Filter ausgewaschen, getrocknet, geglüht und der gewogene Rückstand als Eisenoxyd berechnet.

β . Die von dem Eisenoxyd getrennte alkalische Flüssigkeit nebst dem Waschwasser wird durch Salzsäure neutralisirt und mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag aber ausgewaschen, getrocknet, geglüht, gewogen und als Thonerde in Rechnung gebracht.

d. Die von dem Gemenge aus Eisenoxyd und Thonerde abfiltrirte Flüssigkeit nebst dem Waschwasser wird mit oxalsaurem Ammoniak gefällt und der entstehende Niederschlag nach dem Auswaschen und Trocknen durch Glühen in kohlen sauren Kalk verwandelt, der 56% reinen Kalk enthält.

e. Die Flüssigkeit nebst dem Waschwasser von oxalsaurem Kalk wird furerst durch Schwefelammonium auf Mangan geprüft und — wenn es vorhanden — davon befreit, dann aber mit kohlen saurem Ammoniak kochend eingedampft, und der geglühte Rückstand in Wasser aufgenommen, die unlösliche Magnesia ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen.

f. Die Flüssigkeit von der Magnesia wird mit Schwefelsäure übersäuert, zur Trockne verdunstet und der Rückstand geglüht und gewogen; er besteht aus schwefelsaurem Alkali, das nach den oben beim Wasser unter f angegebenen Regeln auf Kali und Natron untersucht, darin geschieden und darauf berechnet wird.

Die Untersuchung der kieselsauren Verbindungen.

Unter allen Mineralien, welche der Einwirkung chemischer Agentien sehr widerstehen, stehen die Verbindungen der Kieselerde, die sog. Silicate voran und in derselben Reihe diejenigen Kunstproducte, welche Glasarten heissen. Nur in wenigen Fällen äussern die gewöhnlichen Lösungsmittel, Wasser, Säuren und Alkalien, eine Wirkung darauf und dann auch nur eine schwache und auf einzelne Bestandtheile sich beschränkend. Die Mehrzahl dieser natürlichen und künstlichen kieselsauren Verbindungen können nur dadurch löslich gemacht und nach ihren Bestandtheilen qualitativ und quantitativ untersucht werden, wenn sie bei einer sehr hohen Temperatur mit einem Alkali oder Erdalkali in Berührung sind, wodurch die in ihnen enthaltene Kieselerde in eine weit basischere Verbindung tritt, welche nun in Wasser oder in Säuren löslich ist.

Die Körper, welche in dieser Weise — welche das Aufschliessen heisst — behandelt werden müssen, vermengt man als höchst feines Pulver mit der 3- bis 6fachen Menge wasserfreien kohlen-sauren Natrons, worauf man das Gemenge in einem Platintiegel die nöthige Zeit hindurch der möglichst hohen Temperatur einer kräftigen Weingeistflamme oder — und dann den Platintiegel in einen andern Tiegel gesetzt — zwischen Kohlenfeuer aussetzt. Der Platintiegel wird nach dem Abkühlen mit seinem Inhalt in eine Porzellanschale gelegt und hier mit der zur Lösung und Sättigung nöthigen Menge Wassers und Salzsäure erwärmt, worauf der Tiegel vollkommen von seinem Inhalt befreit herausgenommen, die trübe Flüssigkeit bis zur staubigen Trockne verdunstet, der Rückstand mit Salzsäure befeuchtet, dann in Wasser aufgenommen und der unlösliche Theil auf ein Filter gebracht, ausgewaschen, getrocknet, gegläht und gewogen als Kieselerde in Rechnung gestellt wird.

Zeigt sich die Kieselerde nicht als ein vollkommen weisses Pulver, so enthält sie noch von den übrigen Bestandtheilen des Materials und sie muss dann nochmals sehr fein zerrieben mit kohlen-saurem Natron zusammengeschmolzen werden u. s. w., bis sie vollkommen weiss auftritt.

Die häufiger vorkommenden basischen Oxyde in den natürlichen und künstlichen kiesel-sauren Verbindungen sind Kalk, Magnesia, Thonerde, Manganoxyde und Eisenoxyde, in manchen Glasarten auch Bleioxyd; sie sind sämmtlich in der salzsauren (bei Bleioxyd in der salpetersauren) Lösung enthalten und werden — nach der Entfernung des Bleioxydes durch Schwefelwasserstoff — in der oben angegebenen Weise geschieden und bestimmt.

In verschiedenen natürlichen Silicaten und in allen Glasarten sind aber zum Theil nicht unwesentliche Quantitäten von Alkali enthalten. Die Ermittlung seiner Qualität und Quantität kann aber nicht in dem mit kohlen-saurem Natron aufgeschlossenen Material oder nur dann geschehen, wenn es bloss aus Kali besteht. Ist hingegen Natron oder dieses und Kali vorhanden, so muss das Aufschliessen mit Baryt unternommen werden, zu welchem Zweck das feinerriebene Material mit der 3- bis 6fachen Menge salpetersauren Baryts vermengt und in einem Platintiegel einer nur langsam steigenden Erhitzung ausgesetzt, zuletzt aber weiss gegläht wird; dabei wird schon anfangs die Salpetersäure ausgetrieben und dadurch der Baryt aufschliessend auf die Silicate gemacht. Man behandelt die geglähte Masse genau wie die mit kohlen-saurem Natron erhaltene und erhält hierbei ebenfalls die Kieselerde, in der Lösung aber neben den ursprünglichen Basen auch Baryt. Da die Bestimmung jener in der Regel in dem mit kohlen-saurem Natron aufgeschlossenen Material ausgeführt wird und die Barytaufschliessung nur zur Bestimmung der Alkalibestimmung dient, so wird die salzsaure Lösung mit kohlen-saurem Ammoniak im Ueberschuss gefällt, das Filtrat und Waschwasser von dem Niederschlag mit Schwefelsäure vermischt zur Trockne verdunstet und bis zur vollständigen Austreibung der Salzsäure erhitzt, der Rückstand in Wasser gelöst und die Lösung vollständig durch essigsäuren Baryt gefällt, die von dem schwefelsauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit mit dessen Waschwasser wiederum verdunstet, der Rückstand gegläht und dann mit Wasser ausgezogen, das nun bloss kohlen-saure Alkalien auszieht, die Lösung mit Salzsäure neutralisirt, zur Trockne verdunstet und der nun aus Chloralkalimetallen bestehende Rückstand schwach gegläht und gewogen, hierauf in wenig Wasser gelöst und mit weingeistiger Platinchloridlösung geprüft und bei Entstehung eines Niederschlages vollständig damit gefällt, das gebildete Doppelsalz mit Weingeist ausgewaschen, getrocknet, vorsichtig bis zur vollständigen Zersetzung gegläht und gewogen und der metallische Rückstand mit Wasser ausgelaugt, getrocknet und abermals gewogen. Das, was Wasser ausgezogen hat, besteht in Chlorkalium, das von dem Gewicht der gemengten Chloralkalimetalle abgezogen, der Rest aber als Chlor-

natrium angenommen wird, 100 Theile Chlorkaliums entsprechen 63,1 Th. Kalis und 100 Theile Chlornatriums 53 Th. Natrons, als welche die Alkalien in den Silicaten enthalten sind.

Ermittlung des Alkaligehaltes.

Alkalimetrie.

Die Alkalimetrie ist die Kunst, den Gehalt an reinem oder kohlen saurem Kali oder Natron in Pottasche, Holzasche oder Soda zu ermitteln, ohne die Alkalien selbst abscheiden zu müssen, sie vielmehr aus der Menge der aus ihnen auszutreibenden Kohlensäure oder aus der Quantität irgend einer Säure, die zur Bildung eines neuen neutralen Salzes erforderlich ist, zu berechnen.

Bei den Untersuchungen dieser Art ist aber ein Haupterforderniss, dass der zu prüfende Körper keine anderen Verbindungen enthält, die gasförmige Bestandtheile entlassen oder Säuren neutralisiren können und dass nur eines der Alkalien vorhanden ist. Man muss in Betreff der ersteren also ein Material vor sich haben, das keine kohlen sauren Erdalkalien und Magnesia, keine unterschweflige saure und schweflige saure Alkalien und keine Schwefelalkalimetalle enthält. In der gewöhnlichen Soda und Pottasche der Fabriken, besonders aber in der Holzasche sind kohlen saure Erdalkalien enthalten, die vor Anstellung der alkalimetrischen Untersuchung durch Lösen des Materials in Wasser und Filtriren beseitigt werden müssen. Die Soda enthält nicht selten unterschweflig saures Natron und Schwefelnatrium, die durch Erhitzen der filtrirten Lösung mit neutralem chromsaurem Kali oder des trocknen Salzes mit chlorsaurem Kali in schwefelsaure Salze verwandelt werden müssen.

Bei der Ermittlung des Gehalts an kohlen saurem Alkali durch Bestimmung der Kohlensäure kann man messend oder wiegend verfahren, und in letzterem Fall entweder die Kohlensäure als solche oder als kohlen sauren Kalk bestimmen.

1. Das nach obiger Weise gereinigte Material wird in einer geeigneten bestimmten Menge der concentrirten Lösung in eine nach Kubikzollen eingetheilte Glasröhre gegossen, dann der leere Theil derselben mit Quecksilber gefüllt, die Oeffnung der Röhre mit dem Finger so verschlossen, dass Nichts von der Flüssigkeit verloren geht, jene nun umgekehrt und in ein Gefäss mit Quecksilber eingesetzt; man bringt dann die hinreichende Quantität zerriebener Weinsäure, welche in wenig Fliesspapier eingeschlagen ist, in die unter dem Quecksilber befindliche Oeffnung der Röhre, wo jene in die Höhe steigt, in der Flüssigkeit das Papier sich zertheilt und die Säure auf das kohlen saure Salz zer setzend wirkt, was durch gelindes Hin- und Herwenden der Röhre begünstigt wird. Die auftretende Kohlensäure verdrängt das Quecksilber und wird, nachdem die Zersetzung beendigt ist, ihre Raummenge abgelesen und diese der Correction unterworfen, d. h. auf die reducirt, die sie bei 0° Temperatur und einem Luftdruck von 336 pariser Linien Quecksilberstand im Barometer und im wasserfreien Zustand einnehmen würde, wobei in Betracht des Luftdruckes