

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, Holz asche 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 Holz asche 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

auch die Höhe der Quecksilbersäule in der Proberöhre über den äusseren Quecksilberstand in Berechnung gezogen werden muss und in Bezug auf die Correction auf das bei der Untersuchung der atmosphärischen Luft Angegebene (S. 878 ff.) verwiesen wird, wegen der Kohlensäure selbst aber die Bemerkung ausreichend ist, dass 1 Rheinländischer Duodecimalkubikzoll corrigirten Kohlensäuregases 0,58 Gran Nürnberger Medicinalgewichts wiegt. Gesetzt es wären aus 12 Gran Soda nach ihrer Behandlung mit chloresurem Kali, Lösen in Wasser und Filtriren 7 Kubikzolle Kohlensäuregases bei einer Temperatur von 20° C., einem Barometerstand von 330 Linien und einem 20 Linien höheren Stand des Quecksilbers in der Proberöhre erhalten worden, so hat man folgende Berechnung zu machen:

$$\begin{aligned} (267 + 28) &= 295 : 267 = 7 : x (= 6,512) \\ 336 : (336 - 6 - 20 - 7,4) &= 302,6 = 6,512 : x (= 5,86) \\ 1,0 : 0,58 &= 5,86 : x (= 3,3988 \text{ oder } 3,4) \end{aligned}$$

Die letzte Zahl (3,4) drückt das Gewicht der Kohlensäure aus und zeigt, dass — da das wasserfreie kohlensaure Natron aus 22 Th. Kohlensäure und 31 Th. Natrons besteht — in 12 Gran der untersuchten Soda 8,2 Gran oder 68  $\frac{1}{3}$  Procent kohlensauren Natrons enthalten sind. Würde statt der Soda eine gleiche Quantität der gereinigten Pottasche eine gleiche Menge Kohlensäure gegeben haben, so würden in derselben, da das kohlensaure Kali aus 22 Th. Kohlensäure und 47 Th. Kali besteht, 10,66 Gran oder 88,83 Procent kohlensauren Kalis enthalten sein.

2. Das von kohlensauren Erdalkalien und von unterschwefligsaurem Natron u. s. w. gereinigte, in Wasser gelöste Material wird auf seinen Gehalt an kohlensaurem Alkali durch den Gewichtsverlust, den es in Berührung mit Säuren erleidet, also die Kohlensäure dem Gewicht nach bestimmt und zwar in folgender Weise und Vorrichtung. Man bringt die concentrirte Lösung in einen 5 bis 6 Loth fassenden Setzkolben mit weiter Oeffnung und spült das in der Schale befindliche mit wenig Wasser nach. In die Oeffnung werden mittels eines zweimal durchbohrten Korkes eine senkrechte bis zum Boden langende und eine zwischenkelig gebogene Röhre, mit dem kürzeren Schenkel nur einige Linien unter den Kork langend, eingesetzt. Der längere Schenkel ist mittels eines Korkes, in welchem noch eine andere gerade Röhre bis eben unter dem Kork eingesetzt ist, mit einem andern Setzkolben, von gleicher Grösse und zur Hälfte mit concentrirter Schwefelsäure angefüllt, so verbunden, dass der Schenkel hier bis zum Boden reicht. Diese ganze Vorrichtung hat in der Verbindungsröhre nur eine solche Ausdehnung, dass sich beide Kolben bequem auf die Schale einer Tarirwage setzen lassen, wo ihr Gesamtgewicht bestimmt wird. Nach dem luftdichten Verschluss wird die senkrechte Röhre, die in dem Kolben mit der alkalischen Lauge befindlich ist, durch etwas Wachs verschlossen und aus der senkrechten Röhre in dem Schwefelsäurekolben so viel Luft angesaugt, dass auch etwas derselben aus dem Alkalikolben durch die Schwefelsäure treten muss. Beim Aufhören des Saugens tritt statt der aus dem Alkalikolben gezogenen Luft die entsprechende Quantität Schwefelsäure dahin zurück und veranlasst hier die Entwicklung der Kohlensäure, welche nicht anders als durch die Schwefelsäure entweichen kann und an diesen mit übergerissenen Wasserdunst abgeben muss. So wie die Luftentwicklung beendigt ist, saugt man auf die angegebene Weise Luft an und wiederholt diese Operation, bis keine Luftblasen mehr durch die Schwefelsäure steigen. Man entfernt nun den Wachsverschluss und saugt an der geraden Röhre des Schwefelsäurekolbens so viel Luft an, dass die in dem Alkalikolben befindliche Kohlensäure durch die Schwefelsäure treten muss und statt ihrer atmosphärische Luft eintritt, worauf der Gewichtsverlust der ganzen Vorrichtung bestimmt und als Kohlensäure nach den angegebenen Verhältnissen auf kohlensaures Kali oder Natron berechnet wird.

Zusatz. Es kommen Pottaschen- und Soda-Arten im Handel vor, die zum Theil aus reinem Kali oder Natron bestehen. Für solche Fälle ist weder die unter 1 oder 2, noch die unter 3 angegebene Methode zuverlässig, weil weniger Kohlensäure abgeschieden wird, als die vorhandene Menge Kali oder Natron zur Bildung des neutralen Salzes bedarf. Solche Pottaschen oder Sodaarten müssen vor Ausführung der gehörigen Reinigung und Anstellung der Kohlensäureermittlung in gewogenen Quantitäten zu wiederholten Malen mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak eingedampft und geglüht werden, bis keine weitere Gewichtsvermehrung (durch Bindung von Kohlensäure) stattfindet; aus dieser Gewichtsvermehrung lässt sich die Menge des vorhanden gewesenen freien Kalis oder Natrons berechnen, indem man für je 22 Theile stattgefundener Vermehrung 47 Theile Kalis oder vielmehr 56 Th. Kalihydrates und 31 Theile Natrons oder 40 Theile Natronhydrates anzunehmen hat. Nach dieser Neutralisation des freien Alkalis schreitet man zur Bestimmung der Kohlensäure und damit zu der des ganzen Alkalis in der unter 1, 2 und 3 angegebenen Weise.

3. Die Kohlensäure und hiermit das Alkali kann aus dem Gewicht einer neu erzeugten kohlensauren Verbindung bestimmt werden und zwar in folgender Weise. Das abgewogene und gehörig gereinigte (auch mit Kohlensäure durch Eindampfen und Glühen mit kohlensaurem Ammoniak gesättigte Material) wird mit Wasser in einem Kolben gespült, auf dessen Oeffnung mittels eines durchbohrten Korkes eine bis zum Boden langende Trichterröhre und eine mit dem kürzeren Schenkel bis eben nur unter den Kork reichende zweiseitenklig gebogene Gasleitungsröhre aufgesetzt wird; der Kolben kommt in ein Sandbad, das angeheizt wird, und der längere äussere Schenkel langt in ein Gemische von 1 Theil Ammoniaks mit 4 Theilen Kalkwassers, das in einem geräumigen, lose verschlossenen Glas befindlich ist. Nach der Zusammensetzung der Vorrichtung und dem Anheizen des Sandbades wird in kleinen Quantitäten Salzsäure durch die Trichterröhre nachgegossen, bis ein neuer Zusatz kein weiteres Aufbrausen verursacht, und dann der Inhalt des Kolbens noch  $\frac{1}{2}$  Stunde im Sieden erhalten. Hierauf unterbricht man die Erhitzung und nimmt sofort das Glas mit dem ammoniakalischen Kalkwasser weg, verschliesst dieses gut und überlässt es einige Zeit der Ruhe. Wird in der hell gewordenen Flüssigkeit durch Kalkwasser ein Niederschlag verursacht, so setzt man von diesem so viel zu, bis in der hell gewordenen Mischung keine weitere Fällung veranlasst wird. Nachdem sich das Gemische geklärt hat, wird die Flüssigkeit hell abgegossen und der Bodensatz auf ein Filter gebracht (der etwa im Glas festsitzende Theil in wässriger Salzsäure aufgenommen, die Lösung mit kohlensaurem Natron gefällt und der abgesetzte Niederschlag zu dem Inhalt des Filters gebracht), gut ausgewaschen, getrocknet, einer schwachen Glühhitze bis zur Einäscherung des Papiers ausgesetzt und gewogen. 100 Theile des so erhaltenen kohlensauren Kalks enthalten 44 Theile Kohlensäure oder entsprechen 138 Theilen kohlensauren Kalis oder 106 Theilen kohlensauren Natrons in wasserfreiem Zustand.

4. Die Menge des freien oder an Kohlensäure gebundenen Alkalis wird aus der Raummenge einer wässrigen Säure von bekanntem Säuregehalt, welche zur genauen Neutralisation oder Zersetzung nothwendig ist, berechnet, also messend bestimmt, zu welchem Zweck man auf folgende Weise verfährt. Bei vergleichenden Untersuchungen der verschiedenen Arten von Soda, Pottasche oder Holzasche macht man sich eine Probesäure aus 1 Theil reinen wirklichen Schwefelsäurehydrates (von der genauen Zusammensetzung  $\text{SO}_2, \text{HO}$ ) mit 9 Theilen Wassers, welche den ganzen Raum einer zwischen 1 und 100 getheilten und für jede Theilung genau  $\frac{1}{2}$  Gramm Wassers fassende Bürette ein-

nimmt. 5 Gramme der zu prüfenden Pottasche oder der (nöthigen Falles mit chlorsaurem Kali behandelten) Soda oder 10 Gramme Holzäsche werden mit heissem Wasser übergossen, auf einem Filter vollständig ausgesüsst und das Filtrat und Waschwasser in ein geräumiges Gefäss gegeben, worauf man aus der Bürette in kleinen Portionen und zuletzt nur tropfenweise von der Probesäure zufließen lässt und jedesmal mittels eines Rührstabes gut vermischt, bis kein weiteres Aufbrausen stattfindet und die Mischung nicht mehr rothes Lackmuspapier blau, aber auch blaues Lackmuspapier nur vorübergehend, d. h. beim Erwärmen verschwindend roth färbt. Je mehr Probesäure verwendet wird, um so reicher sind die Materialien an freiem oder kohlen-saurem Alkali und jeder Grad der verbrauchten Probesäure zeigt bei der Soda und Pottasche 1, bei der Holzäsche  $\frac{1}{2}$  Procent Alkalis an.

Bei der Ermittlung des absoluten Gehaltes von Alkalien in den genannten Materialien mischt man für die Natronprüfung 158, für die Kaliprüfung nur 104 Theile reinen Schwefelsäurehydrates mit so viel Wassers, dass der von 0 bis 100 getheilte Raum der Bürette genau von dem Gemische angefüllt wird (die Probesäure hält man am zweckmässigsten für viele Versuche vorrätzig und bezeichnet sie als Natronprobesäure und Kaliprobesäure). 100 Theile des zu prüfenden Materiales, das nöthigen Falles mit chlorsaurem Kali behandelt wird, übergiesst man mit kochendem Wasser, bringt das Ganze auf ein Filter, wäscht hier vollständig aus und setzt nun zu dem Filtrat vorsichtig von der Probesäure aus der bis 100 gefüllten Bürette, bis kein Aufbrausen weiter erfolgt und die Lackmuspapiere nicht mehr dauernd verändert werden. Die Zahl der verbrauchten Probesäuregrade drückt genau die Procente der wasserfreien reinen Alkalien aus. 100 Procente berechneten Kalis entsprechen 119 Theilen Kalihydrats oder 147 Theilen kohlen-sauren Kalis und 100 Procente berechneten Natrons 129 Theilen Natronhydrates oder 171 Theilen kohlen-sauren Natrons.

Auf gleiche Weise lässt sich der Gehalt an reinem Ammoniak in dessen wässriger oder kohlen-sauren Lösung ermitteln, nur dass man eine Probesäure anwenden muss, die auf 288 Theile reinen Schwefelsäurehydrates so viel Wasser enthält, dass die 100 Grade der Bürette genau davon angefüllt werden.

Bei der Verwendung der Soda, Pottasche und Holzäsche zur Glasfabrikation (oder zur Gewinnung von Alaun) ist es nothwendig, neben dem Gehalt an reinem und kohlen-saurem Alkali auch den von schwefelsaurem Alkali und Chloralkalimetall zu ermitteln, was ebenfalls nach der Titriranalyse geschehen kann. Für die Bestimmung der schwefelsauren Alkalien verwendet man eine Probeflüssigkeit, welche aus 104 Theilen geglühten Chlorbaryums und so viel Wasser zu bereiten ist, dass die Bürette genau zwischen 0 und 100 davon angefüllt wird; für die Bestimmung der Chloralkalimetalle löst man 170 Theile salpetersauren Silberoxydes in der zur Erfüllung der Bürette nöthigen Menge Wassers. 100 Theile des zu prüfenden Materiales werden für jede der Proben in kochendem Wasser gelöst und auf dem Filter mit kochendem Wasser ausgewaschen, worauf man die eine der Lösungen mit Salzsäure übersättigt und mit der Chlorbaryumlösung, die andere aber mit Salpetersäure übersättigt und mit der salpetersauren Silberoxydlösung aus der Bürette in kleinen Portionen und unter jedesmaligem Umrühren, zuletzt tropfenweise vermischt, bis in der hellgewordenen Flüssigkeit bei Zusatz eines neuen Tropfens keine Trübung weiter veranlast wird. Jeder verbrauchte Grad der Chlorbaryumlösung zeigt 0,68 Procent wasserfreien schwefelsauren Natrons oder 0,827 Procent schwefelsauren Kalis und jeder Grad der Silberlösung 0,344 Procent Chlornatriums oder 0,44 Procent Chlorkaliums an.