

[§. 204.

lber-  
e von  
Mm.  
ieviel  
wicht

Denkt  
vergl.  
7 Mm.  
unter

ZWEITE ABTHEILUNG.

---

SPECIELLER THEIL.

---

THE FIFTH APPENDIX

RECEIVED FOR THE

## I. Analyse natürlicher Gewässer.

### A. Untersuchung der gewöhnlichen süßen Gewässer (Quell-, Brunnen-, Bach-, Fluss- etc. Wasser\*).

#### §. 205.

Die Stoffe, deren quantitative Bestimmung bei Untersuchung von süßen Gewässern gewöhnlich vorgenommen zu werden pflegt, sind folgende:

- a. Basen: Natron, Kalk, Magnesia.
- b. Säuren: Schwefelsäure, Salpetersäure, Kieselsäure, Kohlensäure, Chlor.
- c. Suspendirte Stoffe: Thon etc.

Ich fasse daher hier auch nur deren Bestimmung ins Auge. Soll sich die Untersuchung auf sonstige Bestandtheile erstrecken, so verfährt man in Betreff dieser nach den in §. 206 bis 213 angegebenen Methoden.

#### I. Das zu untersuchende Wasser ist klar.

1. Bestimmung des Chlors. Dieselbe kann a. gewichtsanalytisch, b. maassanalytisch ausgeführt werden.

a. *Gewichtsanalytisch.* Man verwendet 500 bis 1000 Grm. oder CC.\*\*). — Das Wasser wird mit Salpetersäure angesäuert und mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Man filtrirt erst, nachdem sich der Niederschlag völlig abgesetzt hat (§. 141. I. a.). Sollte die Menge des Chlors so ge-

\*) Vergleiche den betreffenden Abschnitt in meiner Anleitung zur qualitativen Analyse, elfte Auflage §. 208.

\*\*) Da das specifische Gewicht der süßen Gewässer von dem des reinen Wassers nur sehr wenig differirt, so können alle Portionen des Wassers getrost gemessen werden. Es erleichtert die Rechnung, wenn man eine runde Anzahl von Cubikcentimetern nimmt.

ring sein, dass durch Silberlösung nur eine schwache Trübung entsteht, so verdampft man eine grössere Portion des Wassers auf  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{6}$  etc., filtrirt, wäscht den Niederschlag aus und verfährt mit dem Filtrate wie angegeben.

b. *Maassanalytisch.* Man verdampft 1000 Grm. oder CC. bis auf einen kleinen Rest und bestimmt in der rückständigen Flüssigkeit, ohne sie abzufiltriren, das Chlor nach §. 141. I. b. *c.* mit Silberlösung unter Zusatz chromsauren Kalis.

2. Bestimmung der Schwefelsäure. Man verwendet 1000 Grm. oder CC. — Das Wasser wird mit Salzsäure sauer gemacht und mit Chlorbaryum versetzt. Man filtrirt nach völligem Absitzen (§. 132. I. 1.). Bei sehr geringem Gehalt an Schwefelsäure verdampft man das angesäuerte Wasser auf  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{6}$  etc., bevor man Chlorbaryum zusetzt.

3. Bestimmung der Salpetersäure. Gibt der Abdampfungsrückstand eines Wassers bei Prüfung auf Salpetersäure eine so starke Reaction, dass man auf eine bestimmbare Menge dieser Säure schliessen kann, so verdampft man 1000 oder 2000 CC. des Wassers in einer Porzellanschale, spült den Rückstand in einen nicht zu grossen Kolben (auf in der Schale haften bleibenden kohlen-sauren Kalk etc. braucht nicht Rücksicht genommen zu werden, da alle salpetersauren Salze löslich sind), verdampft die Flüssigkeit nöthigenfalls im Kolben noch weiter und bestimmt in dem kleinen Flüssigkeitsrest die Salpetersäure nach §. 149. d.  $\beta$ . (S. 426) oder nach §. 149. e. Erstere Methode ist weniger anwendbar, wenn der Abdampfungsrückstand organische Materien enthält, — letztere setzt voraus, dass man das zu prüfende eingedampfte Wasser erst mit Kalilauge erhitzt bis keine alkalischen Dämpfe mehr entweichen, bevor man die den nascirenden Wasserstoff erzeugenden Metalle zufügt und das aus der Salpetersäure entstandene Ammoniak auffängt.

4. Bestimmung der Kieselsäure, des Kalks und der Magnesia. Man dampft — am besten in einer Platinschale — 1000 Grm. oder CC. nach Zusatz von etwas Salzsäure zur Trockne ein, behandelt den Rückstand mit Salzsäure und Wasser, filtrirt die abgeschiedene Kieselsäure ab und verfährt damit nach §. 140, II. a. — Im Filtrate bestimmt man Kalk und Magnesia nach §. 154. 6. a. (32).

5. Bestimmung des Gesammtrückstandes und des Natrons.

a. Man verdampft vorsichtig 1000 Grm. oder CC. Wasser in einer gewogenen Platinschale zur Trockne. Es geschieht dies anfangs direct über der Lampe, zuletzt im Wasserbade. Den Rückstand erhitzt man im Luftbad bei etwa  $180^{\circ}$  C., bis keine Gewichtsabnahme mehr erfolgt. Man erfährt so die Gesammtmenge der Salze.

b. Man fügt zu dem Rückſtande etwas Waſſer, dann vorſichtig reine verdünnte Schwefelſäure in mäßigem Ueberschuſſe. (Die Schale iſt hierbei zu bedecken, damit durch Spritzen kein Verluſt entſteht.) Man ſtellt jetzt die Schale aufs Waſſerbad. Nach 10 Minuten ſpritzt man die zum Bedecken verwendete Glaſſchale ab, verdampft den Inhalt zur Trockne, verjagt die freie Schwefelſäure, glüht den Rückſtand, zuletzt unter Zuſatz von etwas kohlenſaurem Ammon (§. 97. 1.) und wägt ihn. Er beſteht aus ſchwefelſaurem Natron, ſchwefelſaurem Kalk, ſchwefelſaurer Magnesia und aus etwas abgeſchiedener Kieſelſäure. Er darf ein feuchtes Lackmuſpapier nicht röthen. — Zieht man von ſeinem Gewichte die bekannte Menge Kieſelſäure, ſowie die dem Kalk und der Magnesia entſprechenden Gewichte ihrer ſchwefelſauren Salze ab, ſo erfährt man die Menge des im Rückſtande vorhandenen ſchwefelſauren Natrons.

6. Directe Beſtimmung des Natrons. Wünſcht man das Natron direct zu beſtimmen, ſo führt folgende Methode verhältnißmäßig raſch zum Ziel.

Man verdampft 1250 Grm. oder CC. Waſſer in einer Schale auf etwa  $\frac{1}{6}$ , ſetzt 2 bis 3 CC. reine dünne Kalkmilch zu, ſo daß die Flüſſigkeit ſtark alkalisch wird, erhitzt noch einige Zeit und ſpült dann den Inhalt der Schale in einen  $\frac{1}{4}$ -Liter-Kolben. (Es iſt dabei nicht nöthig, alle Theilchen des Niederſchlages in den Kolben zu bringen, wenn nur alle Flüſſigkeit hineinkommt und die etwa hängen gebliebenen Theilchen gut abgewaſchen worden ſind.) Man läßt erkalten, verdünnt den Inhalt des Kolbens bis zur Marke, ſchüttelt, läßt abſitzen, filtrirt durch ein trockenes Filter, mißt 200 CC. des Filtrates, entſprechend 1000 Grm. urſprünglichen Waſſers, ab, bringt in einen  $\frac{1}{4}$ -Liter-Kolben, verſetzt mit kohlenſaurem und etwas oxalſaurem Ammon, dann mit Waſſer bis zur Marke, ſchüttelt, läßt abſitzen, filtrirt durch ein trockenes Filter, mißt 200 CC. des Filtrats, entſprechend 800 Grm. urſprünglichen Waſſers, ab, ſetzt etwas Salmiak zu (um das noch vorhandene ſchwefelſaure Natron beim Glühen in Chlornatrium überzuführen), verdampft, glüht und wägt das zurückbleibende Chlornatrium nach §. 98. 3\*).

6. Aus den in 1. bis 6. ermittelten Zahlen ergibt ſich, nachdem man ſie auf 1000 Thle. Waſſer berechnet hat, die Menge der gebundenen Kohlenſäure auf folgende Art.

Man addirt die Mengen Schwefelſäure, welche den gefundenen Baſen entſprechen, und zieht von der Summe erſtens die direct gefundene, zweitens eine der gefundenen Salpetersäure, und drittens eine dem gefun-

\*) Der Fehler, der bei dieſem alles Auswaſchen umgehenden Verfahren daraus entſpringt, daß die Räume, welche die Niederſchläge einnehmen, unberückſichtigt bleiben, iſt ſo gering, daß er hierbei getroſt vernachläſſigt werden kann. Er ſteigert das Reſultat höchſtens um  $\frac{1}{600}$ .

denen Chlor äquivalente Menge (für 1 Aeq. Cl. 1 Aeq.  $\text{SO}_3$ ) ab; der Rest ist äquivalent der mit den Basen zu einfach-kohlensauren Salzen verbundenen Kohlensäure. Somit entsprechen 40 der so übrig bleibenden Schwefelsäure 22 Kohlensäure. — Will man zur Controle eine directe Bestimmung der gebundenen Kohlensäure vornehmen, so verdampft man 1000 Grm. oder CC. in einem Kolben bis auf einen kleinen Rest, fügt etwas Lackmustinctur, dann titrirte Salzsäure oder Salpetersäure hinzu, und verfährt so, wie es Seite 358 bb. angegeben ist.

8. *Controle.* Addirt man die Menge des Natrons, Kalks, der Magnesia, der Schwefelsäure, der Salpetersäure, der Kieselsäure, der Kohlensäure und des Chlors, und zieht von der Summe eine dem Chlor äquivalente Menge Sauerstoff ab (da dasselbe mit Metall, nicht mit Oxyd verbunden ist), so erhält man eine Zahl, welche nahezu gleich sein muss der in 5. a. gefundenen Gesamtmenge der Salze. — Vollkommene Uebereinstimmung kann nicht erwartet werden, da beim Eindampfen des Wassers etwa vorhandenes Chlormagnesium partiell zerlegt und basisch wird, da die Kieselsäure etwas Kohlensäure austreibt, da kohlensaure Magnesia sich schwer entwässern lässt, ohne Kohlensäure zu verlieren, und da sie im Abdampfungsrückstande als basisches Salz enthalten ist, während in der Berechnung die dem neutralen Salze entsprechende Menge Kohlensäure aufgeführt wurde.

9. *Bestimmung der freien Kohlensäure.* Dieselbe wird bei Brunnenwassern bequem nach dem §. 139.  $\gamma$ . (S. 360. 361) beschriebenen Verfahren ausgeführt. Man erfährt hierdurch die Kohlensäure, welche in dem Wasser mehr enthalten ist, als den einfach-kohlensauren Salzen entspricht, also die freie und die mit den Carbonaten zu Bicarbonaten verbundene.

10. *Bestimmung der organischen Materien.* Manche Brunnenwasser enthalten so viel organische Materie, dass sie gelb gefärbt erscheinen, andere enthalten sehr kleine Quantitäten, viele sind so gut wie frei davon. Die völlig genaue Bestimmung der Menge der organischen Materien ist eine keineswegs leichte Aufgabe, und die Methode welche man häufig angewandt sieht: Glühen des bei  $180^\circ$  getrockneten Wasserückstandes, Behandeln desselben mit kohlensaurem Ammon, nochmaliges gelindes Glühen und Berechnen der organischen Materien aus dem Gewichtsverluste, führt nur zu einem annähernden Resultate, da man über den Zustand, in welchem sich die kohlensaure Magnesia in dem bei  $180^\circ$  getrockneten und in dem geglühten Rückstande befindet, nie völlige Sicherheit hat, — die Kieselsäure Kohlensäure austreibt, welche beim Behandeln mit kohlensaurem Ammon nicht wieder aufgenommen wird u. s. w. Da es nun aber in Betreff der Verwendung der Gewässer meist von Wichtigkeit ist, den Gehalt derselben an organischen Substanzen kennen zu

lernen, so hat man in neuerer Zeit zum übermangansauren Kali seine Zuflucht genommen und aus der Menge desselben, welche durch eine bestimmte Quantität Wasser reducirt wird, die organischen Materien wenigstens vergleichungsweise zu bestimmen gesucht. Forchhammer\*) erhitzt eine bestimmte Menge des zu prüfenden Wassers zum Sieden, fügt aus einer Bürette von einer verdünnten Lösung von übermangansaurem Kali zu, bis schwache bleibende Röthung eintritt, lässt erkalten, fügt zu einer gleichen Menge reinen destillirten Wassers von derselben Chamäleonlösung bis zu gleicher Röthung und findet aus der Differenz die Menge des übermangansauren Kalis, welche durch die im Wasser enthaltenen Substanzen reducirt worden ist. — Em. Monnier\*\*) wendet eine Auflösung von 1 Grm. übermangansaurem Kali in 1 Liter destillirtem Wasser an, welches durch Rectification über etwas übermangansaurem Kali gereinigt worden ist. Er erwärmt 500 CC. des zu prüfenden Wassers auf 70° C., fügt 1 CC. reine Schwefelsäure und dann die titrirte Lösung des übermangansauren Kalis zu bis zu beginnender Färbung. Zieht man von der verbrauchten Menge die ab, welche erforderlich ist, 500 CC. auf gleiche Art angesäuerten und erhitzten gereinigten destillirten Wassers zu färben, so erhält man die Quantität, welche durch die im geprüften Wasser vorhandenen Substanzen reducirt worden ist.

Vergleichende Versuche der Art sind oft von Werth; einen Zahlenausdruck für die Menge vorhandener organischer Substanzen aber gestatten sie nicht, da ausser den organischen Substanzen auch andere in den natürlich vorkommenden Gewässern enthaltene Körper, namentlich salpetrigsaure Salze, Schwefelwasserstoff und Eisenoxydulsalze, übermangansaures Kali reduciren, und da ferner die organischen Materien je nach ihrer Natur verschiedene Mengen des genannten Salzes zersetzen.

## II. Das zu untersuchende Wasser ist nicht klar.

Man füllt dasselbe in eine grosse Flasche von bekanntem Inhalt, verschliesst sie mit einem Glasstopfen, lässt das Wasser durch Stehen im Kalten sich klären, nimmt das klare durch einen Heber so weit als möglich ab, filtrirt den Rückstand und wägt den Inhalt des Filters nach dem Trocknen oder Glühen. Mit dem klaren Wasser verfährt man nach I.

In Betreff der Berechnung der Analyse verweise ich auf §. 213 und bemerke nur, dass man gewöhnlich (denn es kann dabei eine gewisse Willkür stattfinden) nachstehenden Grundsätzen folgt:

\*) Institut 1849. 383; Jahresber. von v. Liebig u. Kopp. 1849. 603.

\*\*) Compt. rend. L. 1084; Dingler's polyt. Journ. 157. 132.

Chlor bindet man zunächst an Natrium, bleibt ein Rest an Calcium. — Blicke dagegen Natron übrig, so wird dies an Schwefelsäure gebunden. — Die Schwefelsäure, beziehungsweise den Rest derselben, bindet man an Kalk. Die Salpetersäure wird in der Regel mit Kalk zu verbinden sein. Die Kieselsäure führt man unverbunden auf, den Rest des Kalks und der Magnesia als kohlen-saure Salze und zwar bald als einfach-, bald als zweifach-kohlen-saure Salze.

Dass zuweilen die Ergebnisse der qualitativen Analyse ein anderes Zusammenberechnen bedingen können, muss stets beachtet werden. Reagirt z. B. das abgedampfte Wasser stark alkalisch, so ist kohlen-saures Natron vorhanden, gewöhnlich neben schwefelsaurem Natron und Chlornatrium, zuweilen auch neben salpetersaurem Natron. Kalk und Magnesia sind alsdann gänzlich an Kohlensäure zu binden.

Bei der Darstellung der Resultate bezieht man die Mengen öfters statt auf 1000 Thle. auf 10000 Thle. Wasser, häufig gibt man die Quantitäten der Bestandtheile auch noch nach älterer Art in Granen im Pfund Wasser an (1 Pfund = 7680 Gran).

Für technische Zwecke genügt es zuweilen, mit Hülfe einer titrirten Seifenlösung die Härte des Wassers (den relativen Gehalt an Kalk und Magnesia) zu bestimmen. Eine genaue und ausführliche Beschreibung dieser Untersuchungsmethode, welche zuerst von Clark angewandt wurde, ist von Fehling und Faiszt gegeben worden\*); nur unter Berücksichtigung der daselbst gegebenen Regeln werden übereinstimmende Resultate erhalten.

## B. Analyse der Mineralwasser\*\*).

### §. 206.

Wie wir in der qualitativen Analyse bereits gesehen haben, erweitert sich der Kreis der Stoffe, auf deren Bestimmung bei der Analyse der Mineralwasser Rücksicht zu nehmen ist, im Vergleich zu den in süßen Gewässern zu bestimmenden, schon beträchtlich, so zwar, dass es im Ganzen namentlich folgende Stoffe sind, auf welche man seine Aufmerksamkeit zu richten hat.

- a. Basen: Kali, Natron, Lithion, Caesion, Rubidion, Thalliumoxyd, Ammon, Kalk, Baryt, Strontian, Magnesia, Thonerde, Eisenoxydul, Manganoxydul, (Zinkoxyd, Nickeloxydul, Kobaltoxydul, Kupferoxyd, Bleioxyd, Antimonoxyd).

\*) Gewerbeblatt aus Württemberg 1852. 193; auch pharmaceut. Centralblatt 1852. 513.

\*\*\*) Vergleiche den betreffenden Abschnitt in meiner Anleitung zur qualit. Analyse, elfte Aufl. §. 211.

- b. Säuren etc.: Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kieselsäure, Kohlensäure, Borsäure, Salpetersäure, salpetrige Säure, unterschweflige Säure, Chlor, Brom, Jod, Fluor, Schwefelwasserstoff, Quellsäure und Quellsatzsäure, Ameisensäure, Propionsäure etc. (arsenige und Arsensäure, Titansäure).
- c. Unverbundene Elemente und indifferente Gase: Sauerstoff, Stickstoff, leichter Kohlenwasserstoff.
- d. Indifferente organische Stoffe.

Manche von diesen Bestandtheilen kommen in den meisten Quellen in vorwaltender Menge vor, namentlich Natron, Kalk, Magnesia, zuweilen Eisenoxydul, ferner Schwefelsäure, Kohlensäure, Kieselsäure, Chlor und zuweilen Schwefelwasserstoff. Die übrigen finden sich fast immer nur in geringer, oft in höchst geringer Menge. Die in der obigen Uebersicht eingeklammerten Stoffe sind gewöhnlich nur in dem Abdampfungsrückstande grosser Wassermassen oder in den schlammigen Ocher- oder festen Sinter-Absätzen der Quellen nachweisbar\*), welche sich bei den meisten Mineralquellen da bilden, wo die Luft auf das abfliessende oder in Reservoirs aufbewahrte Wasser wirkt.

Ich theile den folgenden Abschnitt ein: 1. in die Ausführung der Analyse und 2. in die Berechnung und Zusammenstellung der Resultate.

### 1. Ausführung der Mineralwasseranalyse.

Die Ausführung der Analyse zerfällt der Natur der Sache nach in zwei Abtheilungen, nämlich erstens in die Arbeiten, welche an der Quelle selbst zu unternehmen sind, zweitens in die, welche im Laboratorium ausgeführt werden.

#### A. Arbeiten an der Quelle.

##### I. Apparat und Erfordernisse.

### §. 207.

Im Folgenden finden sich, zur Erleichterung der Sache, die Gegenstände aufgezählt, die man haben muss, wenn man die an der Quelle vorzunehmenden Arbeiten ausführen will.

1. Einen gewöhnlichen Stechheber von etwa 200 bis 250 CC. Inhalt.
2. Vier Kochflaschen von ungefähr 300 CC. Inhalt. Jede enthält etwa 3 Grm. von Kohlensäure gänzlich freies Kalkhydrat (S. 359) und, sofern das Mineralwasser kohlensaures Natron enthält, etwa  $1\frac{1}{2}$  Grm.

\*) Dass man, sofern in solchen Bleioxyd, Kupferoxyd etc. gefunden wird, mit grösster Sorgfalt prüfen muss, ob diese Oxyde auch wirklich aus dem Wasser stammen und nicht etwa von metallenen Röhren, Hähnen etc. herrühren, habe ich bereits bei der qualitativen Analyse erwähnt.

trockenes Chlorcalcium. Jede Kochflasche ist sammt Kalkhydrat etc. und zugehörigem Kautschukstopfen gewogen und das Gewicht auf einer angeklebten Etiquette bezeichnet.

3. Ein richtiges Thermometer mit recht deutlicher Scala.
4. Etwa 8 weisse Flaschen von 2 bis 3 Liter Inhalt mit gut schliessenden Stopfen, am besten fein eingeriebenen Glas- oder wohl gereinigten Kautschukstopfen.
5. Vier weisse, etwa 7 Liter fassende Glasflaschen mit Glas- oder Kautschukstopfen.
6. Einen ganz reinen, zuletzt mit destillirtem Wasser ausgespülten leeren Schwefelsäureballon im Korb mit Kautschukstopfen.
7. Einen Liter- und einen  $\frac{1}{2}$ -Liter-Kolben.
8. Zwei grosse und einen mittelgrossen Trichter.
9. Schwedisches Filtrirpapier.
10. Kolben, Bechergläser, Lampe, Glasstäbe, Glasröhren, Kautschukschläuche, Feilen, Scheere, Messer, Kautschuk- und Korkstopfen, Bindfaden etc.
11. Reagentien und zwar vornehmlich folgende: Ammon, Salzsäure, Essigsäure, salpetersaures Silberoxyd, Chlorbaryum, oxalsaures Ammon, Gerb- und Gallussäure (oder Galläpfelinfusion), Lackmustinctur (frisch bereitete), Reagenspapiere.

Zu diesen Erfordernissen kommen unter gewissen Umständen noch folgende:

- a. *Wenn das Wasser Schwefelwasserstoff oder ein alkalisches Schwefelmetall enthält.*
12. Eine Auflösung von Jod in Jodkalium von bekanntem Gehalt. — Dieselbe muss sehr verdünnt sein, am besten so, dass 1 CC. etwa 0,001 Grm. Jod enthält. Eine solche erhält man, wenn man zu 1 Vol. der Bunsen'schen Jodlösung (§. 146. 1. oder 3.) 4 Vol. Wasser mischt.
13. Stärkemehl.
14. Eine Quetschhahnbürette und einige Pipetten.
15. Eine Auflösung von arseniger Säure in Salzsäure oder von arsenigsaurem Natron und eventuell die auf Seite 674 u. 675 genannten Reagentien sammt Apparat.
- b. *Wenn das Wasser viel Eisenoxydul enthält, und dieses an der Quelle direct (volumetrisch) bestimmt werden soll.*
16. Eine Lösung von übermangansaurem Kali. Dieselbe verdünnt man zur Prüfung stark eisenhaltiger Wasser so, dass 100 CC. etwa 0,100 Grm. Eisen aus dem Zustande des Oxyduls in den des Oxyds überführen. Zur Prüfung schwacher Eisenwasser muss dieselbe noch verdünnter sein. — Wenn dieselbe an Ort und Stelle titirt werden soll, so braucht man ferner abgewogene Stückchen Clavierdraht oder eine titirte Auflösung von Oxalsäure (S. 233), ferner Bürette und Pipette.

c. *Wenn im Wasser, die sämmtlichen aufgelösten Gase bestimmt werden sollen.*

Man bedient sich alsdann, je nachdem die Wasser arm oder reich an Kohlensäure sind, der in §. 208. 10. a. oder b. beschriebenen Methoden und bedarf somit

17. der daselbst beschriebenen Apparate.

d. *Wenn die Gase bestimmt werden sollen, die sich frei aus der Quelle entwickeln.*

Es werden alsdann

18. die Apparate erfordert, welche §. 208. 11. beschrieben sind.

e. *Hat die Quelle einen tiefen Brunnenschacht, und soll das Wasser aus verschiedener Tiefe des Schachtes untersucht werden, so ist*

19. der auf S. 671 abgebildete und beschriebene Apparat nöthig.

f. *Soll das specifische Gewicht sehr gasreicher Quellen bestimmt werden, so bedarf man*

20. einer Flasche oder besser mehrerer Flaschen, wie solche auf S. 683 abgebildet und beschrieben sind.

## II. Specielle Ausführung.

### §. 208.

1. Man prüft das Wasser in Betreff seines äusseren Ansehens (Farbe, Klarheit etc.). Hierbei ist zu beachten, dass ein Wasser oft auf den ersten Anblick klar erscheint, während es bei genauer Besichtigung in einer grossen weissen Flasche einzelne oder viele, farblose oder gefärbte Flöckchen oder dergl. wahrnehmen lässt. — Ist letzteres der Fall, so lässt man eine Flasche einen Tag lang an einem kühlen Orte stehen, giesst dann das klare Wasser ab und betrachtet etwaige auf dem Boden abgelagerte Substanzen unter dem Mikroskop. Man wird dabei öfters Infusorien, Pflanzen niedrigster Art etc. entdecken\*).

2. Man beobachtet, ob sich aus der Quelle Gase entwickeln, ob das Wasser in einem Glase Gasperlen ansetzt und beim Schütteln in halbgelüfter Flasche Gas entbindet.

3. Man prüft den Geschmack und Geruch des Wassers. Zur Entdeckung sehr geringer Mengen von Riechstoffen füllt man ein Trinkglas, besser noch eine Wasserflasche, halb mit Wasser, verschliesst mit der Hand, schüttelt stark, nimmt die Hand weg und beobachtet dann, ob ein Geruch wahrnehmbar ist.

\*) Vergl. Schulz in den Jahrbüchern des Vereins für Naturkunde im Herzogthume Nassau. Heft VIII. S. 49.

4. Man prüft die Reaction des Wassers mit den verschiedenen Reagenspapieren (besser noch mit blauer und ganz schwach gerötheter Lackmustinctur) und beobachtet, ob sich die Farbe, welche das Papier angenommen hat, beim Trocknen an der Luft ändert.

5. Man prüft die Temperatur des Wassers. Lässt sich dieselbe so bestimmen, dass man das Thermometer in die Quelle senken und seinen Stand genau beobachten kann, während es im Wasser bleibt, so ist diese Bestimmungsmethode die einfachste und beste; anderenfalls senkt man eine grosse Flasche mit darin befindlichem Thermometer in die Quelle, lässt jene, nachdem sie sich gefüllt hat, noch längere Zeit in der Quelle, zieht sie dann heraus und beobachtet den Stand des in der Flasche stehenden Thermometers. — Strömt das Wasser aus einem Rohre aus, so lässt man es in einen grösseren Glastrichter fliessen, dessen Röhre man auf geeignete Art verengt, dass ungefähr eben so viel Wasser abläuft als oben einströmt. Man befestigt alsdann das Thermometer in der Mitte der im Trichter befindlichen Wassermasse, und beobachtet nach längerer Zeit seinen Stand.

Die Angabe der Quellentemperatur muss durch folgende Notizen vervollständigt werden:

- a. Datum,
- b. Temperatur der Luft,
- c. Bemerkung, ob die Temperatur der Quelle in den verschiedenen Jahreszeiten constant ist, was man meist an Ort und Stelle erfahren kann.

6. Man füllt die in §. 207. 4 und 5. genannten Flaschen und den Schwefelsäureballon mit Wasser. Hierbei ist die grösste Vorsicht nöthig, dass sich dasselbe nicht trübt, was gar leicht geschehen kann, wenn man am Boden oder den Wänden des Quellenbassins anstreift. Lässt sich das Wasser nicht ganz klar einfüllen, so muss es in vier der acht kleineren und in die grösseren Flaschen filtrirt werden. Man wendet grosse Trichter an mit faltigen Filtern von schwedischem Papier, so dass das Filtriren sehr rasch von Statten geht. Nicht selten lässt sich das Filtriren dadurch umgehen, dass man die 6 bis 7 Liter fassenden Flaschen mit dem Wasser füllt, dieselben 1 bis 2 Stunden im Schatten ruhig stehen lässt und dann, nachdem sich die Flocken am Boden der Flasche vollkommen abgesetzt haben, das klare Wasser mittels eines Hebers in andere Flaschen abfüllt. — Die Flaschen werden gut verschlossen und wohl bezeichnet. —

Da auf dem Wasserspiegel der Quellen zuweilen Unreinigkeiten schwimmen, so ist es immer räthlich, die Flaschen ganz und hinlänglich tief unterzutauchen. Gilt es jede Bewegung des Wassers der Quelle zu vermeiden, so versieht man die Flasche oder den Kolben mit der in Fig. 151 dargestellten Vorrichtung. Sobald man den Daumen lüftet, füllt sich das Gefäss durch die frei gewordene Oeffnung mit Wasser, während die Luft durch das über dem Wasserspiegel mündende Rohr entweicht.

Ist der Wasserspiegel tief, so dass die Länge des Armes zum Eintauchen der Flaschen nicht hinreicht, so bindet man die zu füllenden

Flaschen fest an eine Stange, oder man senkt sie, durch ein Gewicht beschwert, mittelst einer Schnur unter den Wasserspiegel. Um den Flaschen bei letzterem Verfahren die aufrechte Stellung zu sichern, kann man sich eines Netzes bedienen, in dessen Mitte ein etwas grösseres

Fig. 152.

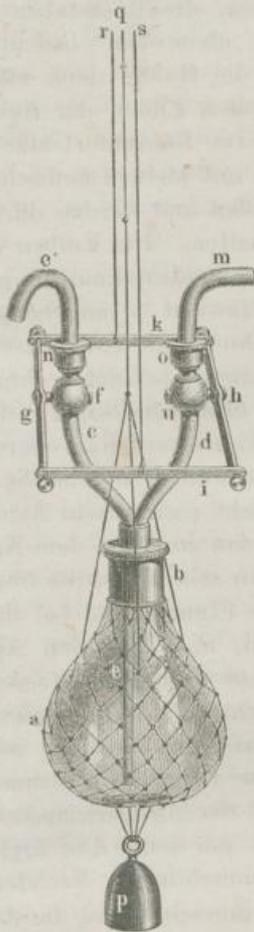


Fig. 151.



Loch ist. Man steckt durch dasselbe den Hals der Flasche, bindet das Netz unter dem Boden derselben zusammen, hängt unten ein hinlänglich schweres Gewicht an und befestigt am Halse der Flasche eine starke Schnur.

Ist die Mineralquelle so gefasst, dass ein tiefer Brunnenschacht vorhanden, und will man Wasser aus verschiedener Tiefe des Schachtes entnehmen, so bedient man sich zweckmässig des in Fig. 152 dargestellten Apparates.

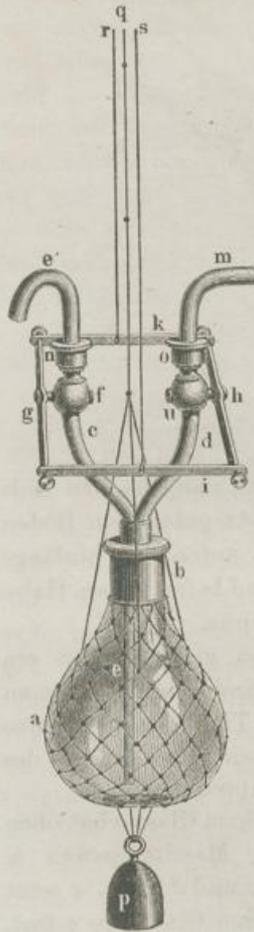
Der Glaskolben von starkem Glase *a* hat oben eine luftdicht aufgekittete Messingfassung *b*, welche zwei Messingröhren *c* und *d* trägt. *c* setzt sich nach unten, von der Messingfassung an, in eine Glasröhre *e* fort, welche fast bis auf den Boden des Kolbens reicht. Die Röhre *d* dagegen geht unten in einen halbmondförmigen Schlitz *v* in Fig. 153 über, welcher die Glasröhre umgibt und zwar am allerersten Theile innerhalb der Messingfassung. Einen hervorstehenden Rand darf der Schlitz nicht haben. Die Messingröhren sind verschliessbar durch die Hähne *f* und *u*, deren drehbare, mit weiter Bohrung versehene Zapfen in Verbindung stehen mit den Hebeln *g* und *h* und mit Hülfe derselben leicht gedreht werden können. Soll die Drehung bei-

Fig. 153.



der Hähne gleichzeitig stattfinden, wie dies in der Regel geschehen muss, so verbindet man die Hebel *g* und *h* mit den Bügeln *i* und *k*. Bei der Stellung, welche die Figur zeigt, sind beide Hähne geschlossen, während beide offen sind, wenn man den Bügel *i* in die Höhe zieht. Damit man diese Stellungen nicht verwechselt, kann man in die Hebel *g* und *h* an den Enden, welche den Bügel *i* berühren, die Buchstaben *oo*

Fig. 154.



eingraviren lassen, welche „oben offen“ bedeuten und somit anzeigen, dass die Hähne dann offen sind, wenn die so bezeichneten Enden der Hebel nach oben gerichtet sind. Die Röhrenfortsätze *e'* und *m* sind auf die Hähne mit kleinen konischen Zapfen luftdicht aufgeschliffen und werden durch die Schrauben *n* und *o* gehalten. Der Kolben ist mit einem Netze von weisser Seidenschnur umgeben, an dem unten das Gewicht *p* angehängt, oben aber mittelst dreier Schnüre die zum Einsenken und Messen der Tiefe dienende Knotenschnur *q* befestigt ist. Die Schnur *r* führt zum Bügel *k*, die Schnur *s* zum Bügel *i*. Die Schnüre werden am oberen Ende an Holzrollen befestigt, welche so bezeichnet sind, dass man dieselben nicht verwechseln kann.

Beim Gebrauche gibt man zunächst dem Apparate, welcher leer und rein sein muss, die Stellung der Hähne, welche die Figur zeigt, bei der somit beide geschlossen sind, und lässt den Apparat in dem Quellenschachte unter den Wasserspiegel bis zu der gewünschten Tiefe einsinken. Während dieses Einsenken von der Person *Q* verrichtet wird, hält *R* die Schnur *r* und *S* die Schnur *s* zwar ganz lose, aber mit der Aufmerksamkeit, dass der Kolben sich nicht um seine Axe dreht und die Schnüre sich nicht umschlingen. Nachdem der Apparat längere Zeit eingesenkt und die dadurch bewegte Quelle wieder ganz in Ruhe gekommen ist, zieht *S* an der Schnur *s*, während *R* die Schnur *r* nachlässt. Sofort hebt sich

der Bügel *i*, während *k* sich senkt; die Hähne sind somit offen und das Wasser dringt durch *e'* ein, während die Luft durch den das Glasrohr oben umgebenden Schlitz und somit durch *m* entweicht. Die Luft steigt in grossen Blasen im Wasser auf, und das Aufhören dieser Erscheinung bezeichnet die Beendigung des Füllens. *R* zieht jetzt an *r*, während *S* nachlässt. Die Hähne sind nun wieder geschlossen, und der Apparat wird an *q* herausgezogen, während *r* und *s* nur lose zu führen sind. Der Kolben erweist sich bei richtiger Construction ganz gefüllt und zeigt beim Umdrehen keine Luftblase oben. Zum Entleeren kehrt

man  
man

säur  
heber  
eine  
halte  
Stopf  
flasch  
ein V  
imme  
Füllu  
beiter

gene  
Ablau  
sodar  
Noth

man  
Tiefe  
in hö  
man  
wend  
flasch  
eine  
tuell  
nügen  
den K  
Hebel  
Röhre  
sich ü  
befind  
tiefste  
tet ist  
erst d  
diese  
etwa

\*)  
geführt  
der M  
Länge  
\*\*)  
§. 139.  
übertri  
F r

man ihn um, bringt *m* über die betreffende Flasche und öffnet, indem man den Bügeln die entgegengesetzte Stellung gibt, die Hähne\*).

7. Zum Behufe der Bestimmung der Gesamtkohlensäure\*\*) füllt man, sofern die Fassung der Quelle dies zulässt, den Stechheber, nachdem man ihn mit Mineralwasser ausgespült, entleert ihn in eine der Kalkhydrat, beziehungsweise Kalkhydrat und Chlorcalcium enthaltenden Kochflaschen (§. 207. 2.), verstopft dieselbe, überbindet den Stopfen und füllt alsdann auf gleiche Art auch die anderen drei Kochflaschen. — Lässt sich der Stechheber leicht vollkommen anfüllen, so ist ein Wägen der Kochflaschen gerade nicht nothwendig, doch gibt dasselbe immer grössere Sicherheit und gestattet, weil man alsdann auf die völlige Füllung des Stechhebers keinen Werth zu legen nöthig hat, rascheres Arbeiten.

Fliesst das Mineralwasser aus einer Röhre aus, so hält man die gewogene, Kalkhydrat etc. enthaltende Kochflasche ohne Weiteres unter den Ablauf, lässt dieselbe sich bis fast zum Halse füllen und verstopft sie sodann. Dass in diesem Falle die vorherige Wägung der Kochflasche Nothwendigkeit ist, bedarf kaum einer Erwähnung.

Soll die Menge der Kohlensäure in Wasser bestimmt werden, welches man mit Hülfe des in §. 208 genannten Apparates (Fig. 152) aus der Tiefe eines Brunnenschachtes geholt hat, welches daher mit Kohlensäure in höherem Grade übersättigt sein kann, so ist es am sichersten, wenn man die gesammte Menge des in dem Kolben *a* enthaltenen Wassers verwendet. Man verfährt in dem Falle in folgender Weise. In eine Kochflasche, welche etwa  $1\frac{1}{2}$  Mal so viel fasst als der Kolben *a*, bringt man eine mehr als genügende Menge kohlensäurefreies Kalkhydrat und eventuell eine zur Zersetzung vorhandenen kohlensauren Natrons mehr als genügende Menge festes Chlorcalcium. Man schraubt nun, nachdem man den Kolben *a* mit aus der Tiefe geholtem Wasser gefüllt hat, um jeden Hebel allein bewegen zu können, die Bügel *i* und *k* ab, dann auch die Röhrenansätze *m* und *e* und entfernt die kleinen Flüssigkeitsmengen, welche sich über den drehbaren Zapfen der Hähne, sowie in den Röhrenfortsätzen befinden. Nun wird der Kolben umgedreht, so dass der Hahn *u* sich an der tiefsten Stelle befindet, und der Bauch des Kolbens schräg nach oben gerichtet ist; dann führt man *u* in die Mündung der Kochflasche ein, öffnet zuerst den Hahn *u*, dann vorsichtig auch den Hahn *f*. Es entleert sich auf diese Art der Kolben durch *u*, während durch *f* Luft eindringt. Sobald etwa  $\frac{1}{4}$  des Inhaltes ausgelaufen, schliesst man die Hähne, verstopft die

\*) Der von mir benutzte, von Herrn Mechanikus Kilian in Wiesbaden ausgeführte Apparat hat folgende Dimensionen: Inhalt des Kolbens 600 CC., Lumen der Messingröhren 7 Mm., Bohrung der Hähne 5 Mm., Länge der Hebel 90 Mm., Länge der Bügel 105 Mm., Schwere des anzuhängenden Gewichtes 5 Pfund.

\*\*) In Betreff anderer Methoden zur Bestimmung der Kohlensäure vergl. §. 139. b. Die im Text beschriebene zeichnet sich durch Einfachheit aus und übertrifft alle anderen Methoden an Genauigkeit (Zeitschr. f. analyt. Chem. 2. 56).

Kochflasche mit ihrem Kautschukpfropf und bewegt sie gelinde, um das Kalkhydrat aufzuschütteln und die Absorption der etwa aus dem Wasser beim Entleeren entbundenen und in die Kochflasche gelangten Kohlensäure zu bewirken. In gleicher Weise entleert man die folgenden Vierteltheile des Wassers. Ist dies geschehen, so bringt man, um auch das in dem Kolben *a* zurückgebliebene kohlensaure Gas nicht zu verlieren, etwa 50 CC. Kalkwasser oder ganz dünne Kalkmilch in den Kolben, schüttelt längere Zeit und entleert diese, wie das zum Nachspülen verwendete Wasser ebenfalls in die Kochflasche. Dieselbe wird nun verstopft und zugebunden.

Den Inhalt des Kolbens *a*, also die Menge des bei diesem Versuche verwandten Wassers, kann man durch Ausmessen bestimmen; am einfachsten aber und aller Correctionen überhebend ist es, wenn man den nach Angabe mit dem Mineralwasser wiederum gefüllten Kolben in eine tarirte Flasche entleert und die Gewichtszunahme derselben bestimmt.

8. Enthält die Quelle Schwefelwasserstoff, so bestimmt man denselben mit Hilfe der titrirten Jodlösung (§. 207. 12.) genau nach der in §. 148. I. a. beschriebenen Weise. — Enthält das Wasser der Quelle kohlensaures Alkali und ziemlich viel freie Kohlensäure, so braucht man das Verfahren in keiner Weise zu ändern, — ein Zusatz von Essigsäure oder von Chlorbaryum ist alsdann nicht erforderlich, da doppelt-kohlensaures Natron auf Jodlösung ohne Wirkung ist. — Wünscht man eine gewichtsanalytische Controle der maassanalytischen Bestimmung, so wähle man die Methode §. 148. I. c.

Da es bei alkalischen Mineralwassern zur Entscheidung der Frage, ein wie grosser Theil der gefundenen Schwefelverbindung als Schwefelwasserstoff, als Schwefelwasserstoff-Schwefelmetall oder als Schwefelmetall zu berechnen sei, von Wichtigkeit ist, zu wissen, ob das Wasser bei andauerndem Durchstreichen eines indifferenten Gases seine Schwefelverbindung ganz oder theilweise verliert, so leite man einen Strom von Wasserstoffgas, welcher erst durch Quecksilberchloridlösung, dann durch Kalilauge gestrichen ist, durch eine abgemessene Menge des Mineralwassers, welche sich in einem mit doppelt durchbohrtem Korke verschlossenen Kolben befindet. In die eine Oeffnung ist die bis auf den Boden des Kolbens reichende Röhre gepasst, durch welche das Gas eintritt, die andere Oeffnung trägt eine dicht unter dem Stopfen endigende, rechtwinkelig gebogene Röhre. Sobald das austretende Gas keine Spur von Schwefelwasserstoff mehr enthält und somit eine kleine Menge ganz schwach blauer Jodamylumlösung nicht mehr entfärbt (was erst nach Stunden einzutreten pflegt), unterbricht man das Einleiten und bestimmt in dem so behandelten Mineralwasser wiederum den Schwefelgehalt mittelst Jodlösung oder als Arsensulfür. Das Durchleiten des Wasserstoffgases durch das Mineralwasser ist an einem kühlen und schattigen Orte vorzunehmen.

Die Schwefelverbindung, welche unter solchen Umständen im Wasser gelöst bleibt, ist bei den Mineralwassern, welche auch freien Schwe-

felwasserstoff enthalten, Schwefelwasserstoff-Schwefelmetall. So geeignet auch dieses, auch von W. B. und E. Rogers \*) empfohlene Verfahren ist, um in solchen Wassern, welche nur oder fast nur freien Schwefelwasserstoff und kein unterschwefligsaures Salz enthalten, die gestellte Frage zu entscheiden\*\*), so verliert es doch seine Brauchbarkeit bei den Schwefelwassern, welche vorzugsweise lösliche Schwefelmetalle oder Schwefelwasserstoff-Schwefelmetalle und neben diesen — wie dies öfters der Fall sein wird — unterschwefligsaure Salze enthalten.

Man bestimmt in solchen den an Wasserstoff oder Metall gebundenen Schwefel zunächst zusammen und dann wohl am besten mit Hülfe einer Cadmiumlösung, weil diese so empfindlich wie jede andere Metallsalzlösung ist (Anal. Belege Nro. 104) und nicht von unterschwefligsaurem Natron afficirt wird. Der Niederschlag von Schwefelcadmium kann jedoch, da er leicht Chlorcadmium enthält, nicht direct gewogen werden (Anal. Belege Nro. 105), sondern man muss den Schwefel darin nach §. 148. II. 2. bestimmen. Man treibt nun aus einer neuen Wassermenge zunächst den freien, dann den an Schwefelmetall zu Sulphydrat gebundenen Schwefelwasserstoff aus, bestimmt beide, indem man die austretenden Gase durch ammoniakalische Silberlösung streichen lässt, und findet schliesslich (wenn kein Bisulfuret zugegen ist) aus der Differenz den an Metall zu Einfach-Schwefelmetall gebundenen Schwefel.

Man kann sich dabei des Verfahrens bedienen, welches Simmler\*\*\*) bei der mit grosser Sorgfalt ausgeführten Analyse des Stachelberger Mineralwassers angewandt hat. Man treibt zunächst mit Hülfe von reinem Wasserstoffgas unter Mitwirkung einer Luftpumpe das freie Schwefelwasserstoffgas aus, giesst dann zu dem davon befreiten Wasser durch eine Trichterröhre eine Auflösung von schwefelsaurem Manganoxydul und entfernt den hierdurch in Freiheit gesetzten (mit Schwefelmetall als Sulfosäure verbunden gewesenen) Schwefelwasserstoff.

Filtrirt man das Schwefelmangan ab und versetzt das erwärmte Filtrat mit einer Lösung von neutralem salpetersauren Silberoxyd, so entsteht — sofern unterschwefligsaures Salz zugegen war — ein Niederschlag, welcher Schwefelsilber und neben diesem in der Regel Chlorsilber enthält. Man filtrirt ihn ab, entfernt das Chlorsilber durch Ammon, löst das ausgewaschene Schwefelsilber in Salpetersäure, bestimmt in der Lösung das Silber als Chlorsilber und berechnet daraus die unterschweflige Säure, vergl. §. 168 (239). — Die Bestimmung des Silbers im Schwefelsilber braucht man selbstverständlich nicht an der Quelle auszuführen.

In dem abfiltrirten Schwefelmangan hat man den mit Metall zu Monosulfuret gebundenen Schwefel, — enthält aber das Wasser ein Bi-

\*) Journ. f. prakt. Chem. 64. 123.

\*\*) Vergl. meine Analyse des Weilbacher Mineralwassers, Journ. f. prakt. Chem. 70. 8.

\*\*\*) Journ. f. prakt. Chem. 71. 27.

sulfuret (in welchem Falle es in grösseren Mengen gelblich erscheint), so ist dem Mangansulfür derjenige Schwefel als freier Schwefel beige-mengt, welcher mit Monosulfuret zu Bisulfuret verbunden war; beim Be-handeln des Niederschlages mit Salzsäure bleibt derselbe ungelöst zurück.

Ich begnüge mich damit, die Grundlage des Verfahrens genau mit-getheilt zu haben und füge hinzu, dass in der oben citirten Abhandlung der von Simmler zum Austreiben des Schwefelwasserstoffs benutzte Apparat abgebildet und genau beschrieben ist.

9. Enthält das Wasser kohlen-saures Eisenoxydul in etwas grösserer Menge, zeigt es somit bei Zusatz von Gallus- und Gerbsäure eine ziemlich dunkelviolette Färbung, so versucht man das Eisenoxydul mit Hülfe der verdünnten Lösung von übermangansaurem Kali (§. 207. 16) volumetrisch zu bestimmen (vergl. Seite 234). Man misst zu dem Ende etwa 500 CC. Wasser ab. Der Versuch wird in einem weissen Glas-gefässe gemacht, das auf einem Bogen weissen Papiere steht. Das Was-ser ist zuvor mit verdünnter Schwefelsäure zu versetzen.

Man stellt mehrere Versuche an, bis man hinlänglich constante Re-sultate erhält\*). Riecht das Wasser nach Schwefelwasserstoff oder ent-hält es organische Substanzen in irgend erheblicher Menge, so lässt sich diese Bestimmungsmethode nicht anwenden\*\*), — bei an Chlormetallen reichen Wassern fallen die Resultate aus dem Seite 425 angegebenen Grunde zu hoch aus, wenn man nicht alle daselbst angegebenen Vorsichts-maassregeln genau einhält\*\*\*).

10. Sollen die sämmtlichen im Wasser aufgelösten Gase bestimmt werden, so füllt man

\*) Dies rasche Verfahren ist namentlich insofern von hohem Werthe, als man mit Hülfe desselben in kurzer Zeit prüfen kann, um wie viel das Wasser der Quelle an Eisenoxydul abnimmt, bis es in die Reservoirs und aus diesen in die Bäder gelangt, oder um wie viel es beim Aufbewahren in Krügen nach kürzerer oder längerer Zeit verliert. — Die Eisenbestimmungen, welche ich so bei einer vorläufigen Untersuchung der Schwalbacher Quellen ausführte, stimmten fast genau überein mit den Resultaten der Gewichtsanalyse. — Auch beim Fassen eisenhal-tiger Quellen leistet das genannte Verfahren die wesentlichsten Dienste, indem man mit Hülfe desselben jedes besondere Quellehen gleich an Ort und Stelle mit hinlänglicher Genauigkeit prüfen kann.

\*\*) Bei blosser Anwesenheit von Schwefelwasserstoff neben Eisenoxydul könnte man wohl folgende Modification anwenden, die ich jedoch noch nicht erprobt habe. Man bestimmt, eine wie grosse Menge Jodlösung einer bestimmten Menge über-mangansaurer Kalilösung in ihrer Wirkung auf eine gleiche Menge ganz verdünnten reinen Schwefelwasserstoffwassers entspricht; dann prüft man 500 CC. des Mineralwassers mit Jodlösung und 500 CC. mit übermangansaurem Kali. Erstere Prüfung liefert den Schwefelwasserstoff, letztere dann den Eisengehalt, wenn man von der verwendeten Chamäleonlösung das Quantum abzieht, welches der ver-brauchten Jodlösung in seiner Wirkung auf Schwefelwasserstoff gleichkommt.

\*\*\*) Der eigenthümliche Geruch, den man meist bei der Prüfung angesäuerten salinischer Wasser mit übermangansaurem Kali wahrnimmt, rührt öfters von Brom oder Chlorbrom her. Bei Untersuchung der Elisabethenquelle zu Homburg v. d. H. beobachtete ich den Bromgeruch aufs deutlichste.

a) wenn es sich um die Untersuchung eines kohlenensäurearmen Wassers handelt, zunächst einen Kolben, wie ihn Fig. 155 zeigt, ganz mit demselben. Man senkt zu dem Ende den mit dem Mineralwasser gefüllten Kolben mittelst einer Stange oder durch Gewichte beschwert in den Brunnenschacht und saugt mittelst der bis auf den Boden des Kolbens

Fig. 156.

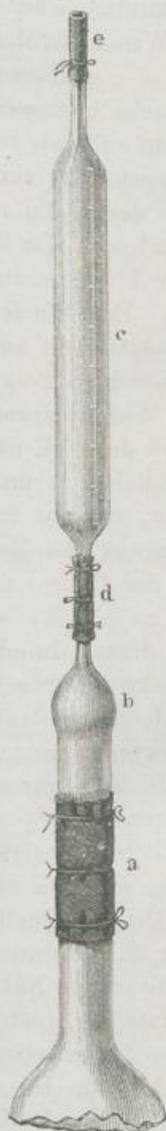


Fig. 155.



hinabreichenden Röhre von Gutta-Percha *a* das Wasser aus dem Gefässe so lange auf, bis es vollständig durch anderes ersetzt ist. Um bei den Unterbrechungen des Aufsaugens den Rückfluss des Wassers im Rohre zu verhindern, dient der Hahn *b* oder ein kleines Röhrenstück von vulkanisirtem Kautschuk, das man durch Zusammendrücken mit den Fingern schliessen kann. — Der Kolben ist ventilartig mit einer vulkanisirten Kautschukplatte *c* überbunden, die vermöge ihrer Elasticität

dem Rohre einen seitlichen Durchgang gestattet, nach dem Herausziehen desselben aber die Mündung vollständig verschliesst. Die im Brunnenschachte gefüllte Flasche wird nach Entfernung des Saugrohrs aus der Tiefe emporgezogen.

Ist dies geschehen, so verbindet man rasch mit der Flasche einen sogenannten Kautschukhahn \*) *a*, Fig. 156, den man mit ausgekochtem Wasser anfüllt und verschliesst (R. Bunsen \*\*).

Fliesst das Mineralwasser aus einer Röhre aus, so verbindet man diese mit einem Kautschukschlauch, leitet denselben bis auf den Boden des Kolbens, lässt längere Zeit hindurch Wasser einströmen und verschliesst endlich den Kolben mit dem Kautschukhahn wie zuvor angegeben.

Man verbindet alsdann das andere Ende des Hahns *a* mit dem Rohr *b*, bringt in letzteres etwas Wasser und setzt es mittelst des Kautschuk-

\*) Ein solcher Kautschukhahn ist bereits Seite 599 beschrieben worden.

\*\*) Gasometrische Methoden S. 117.

hahns *d* mit dem eingetheilten Rohr *c* in Verbindung. Letzteres muss mindestens  $1\frac{1}{2}$  Mal so viel fassen, als das Volumen des in dem Wasser gelösten Gases kalt und bei gewöhnlichem Druck gemessen beträgt. — Wollte man daher das beschriebene Verfahren bei kohlenäurereichen Wassern anwenden, so müsste man bei einer angenommenen passenden Grösse der Röhre *c* so kleine Wassermengen nehmen, dass die Bestimmung der neben Kohlensäure im Wasser gelösten Gase unthunlich würde.

Man neigt jetzt den Apparat so weit, dass etwas Wasser in den Bauch der Kugel *b* tritt, und kocht, während der Hahn *a* geschlossen und der Hahn *d* geöffnet ist, so lange, bis alle atmosphärische Luft ausgetrieben und durch Wasserdampf ersetzt ist, worauf man das vulkanisirte Kautschukröhrchen *e* mittelst einer Ligatur oder Klemmschraube verschliesst. Nach dem Erkalten des Apparates öffnet man den Hahn *a*. Das Wasser in dem Kolben beginnt sogleich zu kochen und sein Gas in den luftleeren Raum zu entlassen. Man erwärmt ungefähr  $1\frac{1}{2}$  Stunden lang, ohne die Temperatur von  $90^{\circ}$  C. zu überschreiten. Das Wasser im Kolben bleibt hierbei in stetem Kochen und alles Gas entweicht aus demselben. Man erhitzt jetzt den Kolben etwas stärker, bis sich in Folge der grösseren Ausdehnung der Dämpfe das ausgekochte Wasser genau bis an die Ligatur *d* erhebt. In dem Augenblicke, wo dies der Fall ist, schliesst man die Ligatur, entfernt die Röhre *c* von dem Rohre *b* und öffnet sie unter Quecksilber durch Lüften der Ligatur bei *e*, um das erhaltene Gas an der Röhreneintheilung (unter Berücksichtigung des Barometer-, des Thermometer- und des Quecksilberstandes in der Röhre) zu messen (R. Bunsen\*). Steht kein eingetheiltes Rohr *c* zu Gebot, so kann man sich auch eines nicht eingetheilten bedienen, dessen Inhalt man kennt. Sobald nach Oeffnung der Ligatur das Quecksilber innen und aussen gleich hoch steht, schliesst man die Ligatur wieder, lässt dann das in die Röhre eingedrungene Quecksilber in einen graduirten Cylinder fliessen, misst es, zieht sein Volum von dem Rauminhalt der ganzen Röhre ab und erfährt so das Volum des ausgetriebenen Gases.

Da man an der Quelle den ganzen Apparat zur wirklichen Analyse der ausgetriebenen Gase nicht leicht zur Hand haben wird, so ist es am sichersten, wenn man sie in zugeschmolzenen Röhren vom Ort der Quelle zum Laboratorium mitnimmt. Man ersetzt zu dem Ende die Röhre *c* durch ähnlich gestaltete, nicht eingetheilte Röhren, welche in der Nähe des dickeren Theiles oben und unten so verengt sind, dass sie später leicht abgeschmolzen werden können, verfährt so wie oben beschrieben, und schmilzt, nachdem das Auskochen vorüber und die Ligatur bei *d* geschlossen ist, die Röhre an den ausgezogenen Stellen mittelst eines Löthrohres, wie es Fig. 157 darstellt\*\*), oder mit Hülfe einer Aeolipile ab. Es ist zweckmässig, zwei bis drei Röhren auf diese Weise zu füllen. Da die

\*) Gasometrische Methoden S. 18.

\*\*) *a* ist eine kleine, etwa 3 Grm. Oel fassende Lampe; sie ist mittelst eines etwas biegsamen Drahtes und der kleinen Hülse *b*, durch welche die Löthrohrspitze

Gesamtmenge des Gases in Bezug auf ein bestimmtes Wasserquantum schon durch den ersten Versuch bekannt ist, so ist es bei den zum Transport des Gases bestimmten Röhren gleichgültig, ob sie alles ausgetriebene Gas enthalten oder ob ein kleiner Theil desselben in der Siedekugel bleibt.

Fig. 157.



Fig. 158.



b. Bei kohlenensäurereichen Mineralwassern ist, wie erwähnt, das beschriebene Verfahren weniger anwendbar. Das Entweichen der anderen gelösten Gase wird bei solchen durch die sich in reichlicher Menge entwickelnde Kohlensäure befördert und man kann daher des luftleeren Raumes eher entbehren. Ich bediene mich bei solchen Wassern folgender Methode.

Ein etwa 500 CC. fassender Kolben wird in der zuvor beschriebenen Weise mit Mineralwasser gefüllt, dann ein durchbohrter unter Mineralwasser gekneteter Kautschukpfropf aufgesetzt und in diesen, dessen Höhlung nunmehr Wasser enthält, eine Gasleitungsröhre eingedreht, welche mit destillirtem Wasser gänzlich gefüllt ist. Die Röhre ist erst in rechtem Winkel, dann in stumpfem Winkel gebogen; der schief abwärts führende lange Theil ist am Ende aufwärts gekrümmt. Es gelingt auf angegebene Art ohne Mühe, Kolben und Gasleitungsrohr vollkommen mit Wasser zu füllen. Man stellt jenen auf ein Drahtnetz und taucht das aufgebogene Ende der Röhre in eine Schale, welche ausgekochte Kalilauge von etwa 1,27 specif. Gewicht enthält, und in die eine mit ausgekochter Kalilauge gefüllte Röhre von beifolgender Gestalt umgestürzt ist. Der Theil *a*, Fig. 158, fasst ungefähr 5 CC. Den Theil *b* versieht man vor dem Gebrauche mit einem aussen aufgeklebten Papierstreifen, auf dem man eine kleine Scala anbringt, welche den Inhalt des darüber befindlichen Röhrenstückes in Cubikcentimetern angibt. Die Scala wird leicht und rasch angefertigt, indem man aus einer Quetschhahnbürette in die umgekehrte Röhre Wasser ausfließen lässt, bis die Flüssigkeit den gleich weiten Theil der Röhre erreicht; jetzt lässt man bis zu einer ganzen Zahl von Cubikcentimetern ausfließen, macht den ersten

gesteckt wird, mit dem Löthrohre verbunden. Durch Biegen des Drahtes gelangt man leicht dahin, der Flamme die richtige Beschaffenheit zu geben. Der Kork *c* dient als Mundstück, um den ganzen Apparat mit den Zähnen allein halten und regieren zu können.

Strich, lässt einen weiteren Cubikcentimeter einfließen, macht wieder einen Theilstrich etc. — Nachdem man die Mündung der Gasleitungsröhre unter die Oeffnung des Kalilauge enthaltenden Rohres gebracht hat, fängt man an, den Kolben langsam zu erhitzen. Die entweichende Kohlensäure wird von der Kalilauge absorbirt, die unabsorbirbaren Gase sammeln sich in dem Theile *a*. Man erhitzt allmählich zum Kochen und setzt dies fort, bis das Gasvolum sich nicht mehr vermehrt. Nach Entfernung der Gasleitungsröhre lässt man erkalten, misst unter Berücksichtigung von Temperatur und Druck das Gas an der Scala, schmelzt alsdann mittelst einer Aeolipile oder des in Fig. 157, Seite 679 abgebildeten Löthrohrs den Theil *a* ab, um dessen Inhalt in das Laboratorium zu transportiren und dort weiter zu prüfen. — Sollte bei einer ersten Auskochung das Gas die Röhre nicht bis zur Scala füllen, so würde man das von einer zweiten Wassermenge gelieferte Gas in dieselbe Röhre leiten. — Es ist zweckmässig, in dieser Weise zwei Röhren zu füllen. Der Fehler, den man bei dieser Methode dadurch macht, dass man das Wasservolum nicht ganz genau kennt, aus welchem das Gas stammt (denn es wird beim Erwärmen ein Theilchen in die Röhre getrieben, bevor es sein Gas abgegeben hat, und in dieser zwar stark, aber doch nicht so erhitzt, dass man sicher sein könnte, alles und jedes Gas auszutreiben), sowie dass man die Tension des in der Kalilauge enthaltenen Wassers nicht genau in Rechnung bringen kann, ist jedenfalls geringer als der, den man begeht, wenn man kleine Mengen sehr gasreicher Wasser nach der in *a* beschriebenen Methode behandelt und dabei kaum messbare Quantitäten unabsorbirbarer Gase erhält.

11. Wünscht man die Natur der Gase genau kennen zu lernen, welche der Quelle frei entströmen, so fängt man sie in 40 bis 60 CC. fassenden Proberöhren auf.

Fig. 159.

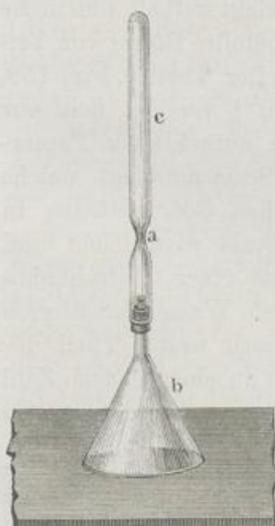


Fig. 160.



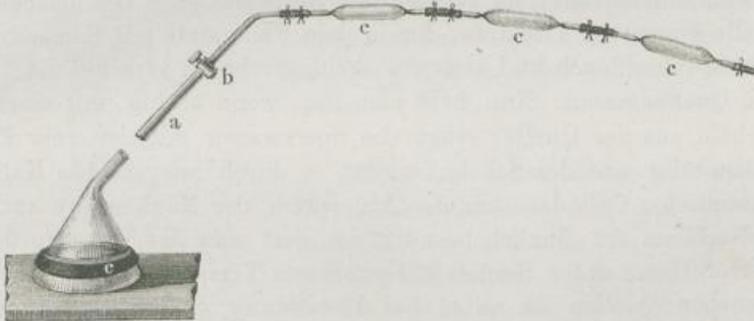
Dieselben werden wie es Fig. 159 zeigt, mittelst eines Korkes oder Kautschukrohres zum Behufe der Auffangung des Gases mit einem Trichter luftdicht verbunden. Die Röhren sind bei *a* bis zur Dicke eines dünnen Strohhalmes vor der Lampe ausgezogen. Sollen grössere Gasmengen aufgefangen werden, so benutzt man Arzneiflaschen mit ausgezogenem Halse (Fig. 160). Nachdem man die Röhren

oder Flaschen mit dem Mineralwasser gefüllt und mittelst eines Korks oder Kautschukschlauches mit dem Trichter luftdicht verbunden hat, taucht man den mit der Trichtermündung nach oben gekehrten Apparat unter den Quellenspiegel ein und saugt mittelst einer bis auf den Boden des Röhrchens oder der Flasche reichenden engen Röhre das bei der ersten Füllung mit Luft in Berührung gewesene Wasser so lange auf, bis man überzeugt sein kann, es durch anderes Wasser aus der Quelle ersetzt zu haben. Man dreht jetzt den Apparat unter Wasser um und lässt das Quellengas durch den Trichter ansteigen. Werden die Blasen in dem Trichterhalse oder unter der Verengung des Röhrchens zurückgehalten, so kann man sie leicht durch Klopfen des Trichterrandes gegen eine harte Unterlage zum Aufsteigen bringen.

Man lässt so viel Gas eintreten, dass das Röhrchen und der Hals des Trichters damit erfüllt sind, schiebt alsdann eine Schale unter den Trichter, hebt die Vorrichtung mit Hülfe derselben heraus, erwärmt die verengte Stelle des Röhrchens oder der Flasche zunächst, um die Feuchtigkeit zu entfernen und schmilzt alsdann ab. Da die im Trichter über dem Niveau der Schale emporragende Wassersäule den Druck des Gases gegen den der Atmosphäre verringert, so hat man ein Aufblasen des Glases nicht zu befürchten (R. Bunsen\*). Zum Erwärmen und Abschmelzen bedient man sich einer Aeolipile oder des Seite 679 genannten Löthrohres. Es ist erforderlich, mehrere Röhren oder Flaschen auf diese Art zu füllen.

Macht die Beschaffenheit der Quelle ein Füllen der Röhren auf diese Art nicht möglich, so bedient man sich eines mittelst eines Bleiringes *c* (Fig. 161) beschwerten Trichters, welchen man an einer starken Schnur

Fig. 161.



in die Quelle versenkt (R. Bunsen\*\*). Das Rohr des Trichters wird durch einen Kautschukschlauch mit der Zinnröhre *ab*, und diese mit den Glasröhrchen *ccc* verbunden. Nachdem man den Trichter durch Aussaugen der Luft bis zum Hahn *b* mit Wasser gefüllt hat, lässt man das aufzu-

\*) Gasometrische Methoden S. 3.

\*\*) Gasometrische Methoden S. 5.

fangende Gas in den Trichter aufsteigen, bis es sich unter einer den Atmosphärendruck überwiegenden Pressung befindet. Man öffnet sodann den Hahn *b* und lässt dasselbe durch die Sammelröhren *ccc* so lange strömen, bis man überzeugt sein kann, dass alle atmosphärische Luft verdrängt ist. Die 40 bis 60 CC. fassenden Röhren, deren ausgezogene Enden an der zum Abschmelzen bestimmten Stelle etwas verdickt und verengt sind, und deren man drei bis vier zugleich anwenden kann, sind durch kleine Kautschukschläuche verbunden. Sie werden nach vorgängiger Erwärmung, an der ersten und letzten Kautschukverbindung durch Zusammenpressen mit den Fingern oder Schraubenklemmen luftdicht verschlossen, und endlich, sobald ihre Temperatur wieder so weit gesunken ist, dass der äussere Luftdruck den inneren ein wenig überwiegt, der Reihe nach abgeschmolzen.

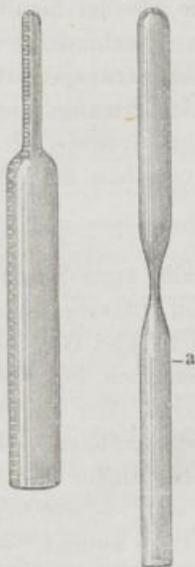
Bei Säuerlingen besteht das den Quellen frei entströmende Gas oft so vorwaltend aus Kohlensäure, dass man eine sehr grosse Zahl von Röhren füllen muss, um nach Absorption der Kohlensäure durch Kalihydrat schliesslich nur eine zu weiterer Untersuchung genügende Menge der anderen Gase (Stickgas, Sumpfgas, Sauerstoffgas) zu erhalten. — Bei solchen Quellen ziehe ich es vor, an der Quelle einerseits das Verhältniss zwischen durch Kalihydrat absorbirbaren und nicht absorbirbaren Gasen zu bestimmen und andererseits die unabsorbirbaren Gase allein aufzufangen, einzuschmelzen und später genau zu untersuchen.

Um ersteren Zweck zu erreichen, füllt man einen 20 bis 30 Mm. weiten, 200 bis 300 CC. fassenden graduirten Cylinder mit Mineralwasser unter Aussaugen des erst eingedrungenen mittelst einer Glasröhre, und stürzt ihn je nach Beschaffenheit der Quelle in deren Bassin, oder in eine mit Mineralwasser gefüllte Porzellanschale um. Man füllt ihn im ersten Fall unmittelbar, im zweiten mit Hülfe des oben beschriebenen in die Quelle gesenkten Trichters, der in dem Falle statt mit Sammelröhren mit Kautschukschlauch und Gasentwickelungsrohr zu versehen ist, ganz mit den Quellgasen. Nun hebt man ihn, wenn nöthig, mit einer Porzellanschale aus der Quelle, saugt das Sperrwasser mittelst einer Pipette fast vollständig aus der Schale, ersetzt es durch ausgekochte Kalilauge und bewegt den Cylinder, um die Absorption der Kohlensäure zu befördern. Nachdem sie gänzlich beendigt ist, liest man das Volumen des unabsorbirten Gases unter Berücksichtigung von Temperatur und Druck ab. Bei manchen Quellen ist selbst bei Anwendung grösserer Cylinder ein Messen des unabsorbirbaren Gases nur dann möglich, wenn ihr oberer Theil verengt ist, Fig. 162.

Um nun die unabsorbirbaren Gase allein aufzufangen, bediene ich mich immer des eingesenkten, mit Kautschukschlauch und enger Gasleitungsröhre verbundenen Trichters. Letztere taucht in eine ausgekochte Kalilauge enthaltende Schale, in welche ein Röhren von der Form der Fig. 163 umgestürzt ist; den Kautschukschlauch, mit welchem die Gasleitungsröhre verbunden ist, hat man zuvor mit einem vorläufig geöffneten Schrau-

benquetschhahn versehen. Sobald man überzeugt sein kann, dass das aus dem Trichter kommende Gas völlig frei von atmosphärischer Luft ist,

Fig. 162. Fig. 163.



bringt man das aufgebogene Ende der Gasleitungsröhre unter die Röhre Fig. 163 und sorgt durch geeignetes Schliessen des Quetschhahnes für ein geregeltes Zutreten kleiner Gasblasen. Da dieselben fast ganz absorbirt werden, so dauert es natürlich lange Zeit, bis das Rohr etwa zur Stelle *a* gefüllt und zum Abschmelzen geeignet ist.

12. Entströmt der Quelle Schwefelwasserstoffgas, so nimmt man, um dieses zu bestimmen, einen grösseren Kolben mit etwas ausgezogenem Halse zu Hülfe, füllt denselben mit Mineralwasser, schiebt über den Hals ein Stück eines weiten, mit Natronlauge gereinigten Kautschukschlauches, welches mit einem starken Quetschhahn versehen ist, steckt in das andere Ende des kleinen Schlauches einen Trichter, füllt diesen ebenfalls mit Wasser, dreht das Ganze unter dem Wasserspiegel um und fängt die Gase auf. Sobald der Kolben gefüllt ist, schliesst man den Quetschhahn, stülpt den Kolben

in ein Becherglas um, welches mit überschüssigem Ammon versetztes Kupferchlorid enthält, öffnet den Quetschhahn, lässt soviel von der Lösung eintreten, als man für genügend erachtet, schliesst dann den Hahn, schüttelt, lässt längere Zeit stehen und bestimmt endlich in dem abzufiltrierenden Schwefelkupfer den Schwefel (aus dessen Menge das Volumen des Schwefelwasserstoffs zu berechnen ist) nach §. 148. II. 2. a. Zieht man die so gefundene Menge Schwefelwasserstoff ab von den in 11. bestimmten, durch Kalilauge absorbirbaren Gasen, so erhält man das Volumen der Kohlen-

Fig. 164.



säure.

13. Zur Bestimmung des specifischen Gewichtes gasreicher Mineralwasser bedient man sich zweckmässig der in Fig. 164 dargestellten Flaschen. Sie fassen 200 bis 400 CC. Ihr Hals geht, so wie es die Figur zeigt, in eine möglichst gleichweite, etwa 50 Mm. lange cylindrische Röhre über, welche ein Lumen von 5 bis 6 Mm. hat, und an welcher sich eine eingätzte Millimeterscala befindet. Die Oeffnung der Flaschen muss ganz rund sein, damit sie mit den dazu gehörenden Kautschukstopfen luftdicht verschlossen werden können. Man taucht eine solche Flasche, um sie zu füllen,

unter den Wasserspiegel. Bei der angegebenen Weite des ausgezogenen Halses füllt sie sich ohne alle Schwierigkeit. Sobald der Wasserstand etwa bis in die Mitte des ausgezogenen Halses reicht, verschliesst man die Oeffnung unter Wasser mit dem Daumen, nimmt die Flasche heraus und setzt ungesäumt den wohl einzudrehenden und zu überbindenden Kautschukstopfen auf. In diesem Zustande wird die Flasche transportirt. Es ist gut, wenn man zwei solche Flaschen füllt. — In Ermangelung derselben fülle man in gleicher Art mehrere enghalsige Arznei- oder Weinflaschen, welche mit einer Scala am Halse nicht versehen zu sein brauchen.

14. Man nimmt auf Alles Rücksicht, was die Quelle etwa Besonderes bietet und was überhaupt für die Untersuchung von Interesse sein kann; so namentlich darauf, wie viel Wasser und wie viel freies Gas die Quelle liefert, — ob diese Mengen in verschiedenen Jahreszeiten, bei verschiedenem Wasserstande benachbarter Flüsse constant sind oder nicht, — ob das Niveau constant ist, — ob sich in den Ausflussröhren und etwaigen Reservoirs ein schlammiger Absatz oder ein fester Sinter bildet (von welchem dann eine ziemliche Menge mitzunehmen ist), — welcher Formation das Gebirge angehört, in dem die Quelle zu Tage kommt, — wie tief sie entspringt, — wie sie gefasst wurde, — welches die vorwaltende Wirkung des Wassers ist u. s. w.

## B. Arbeiten im Laboratorium.

### I. Qualitative Analyse.

Dieselbe wird nach der in meiner Anleitung zur qualitativen Analyse, elfte Aufl. §. 211. beschriebenen Weise ausgeführt\*).

### II. Quantitative Analyse.

#### §. 209.

Der Gang, den man bei der quantitativen Analyse der Mineralwasser zu befolgen hat, ist verschieden je nach der Abwesenheit oder Gegenwart

\*) Mineralwasser, die lange in Krügen aufbewahrt worden sind, zeigen oft Geruch nach Schwefelwasserstoff, auch wenn sie im frischen Zustande ganz frei davon waren. Es rührt dies daher, dass ein Theil der schwefelsauren Salze, in Berührung mit dem feuchten Korke oder anderweitigen organischen Substanzen, zu Schwefelmetallen reducirt wird, aus denen alsdann die freie Kohlensäure Schwefelwasserstoff entwickelt.

von kohlensaurem Alkali. Da er bei alkalischen Wassern einfacher ist, so wollen wir zuerst den Gang bei nicht alkalischen betrachten, weil darin der für jene schon fast völlig enthalten ist, und zwar gehen wir dabei von der Annahme aus, dass alle Stoffe vorhanden sind, welche in der Regel neben einander in salinischen Wassern vorzukommen pflegen. — Alsdann soll darauf aufmerksam gemacht werden, inwiefern bei alkalischen Wassern der Gang sich anders gestaltet, sowie was bei der Analyse von Schwefelwassern zu bemerken ist.

Da das Eindampfen grösserer Wasserquantitäten, wie es zur Bestimmung der in ganz geringen Mengen vorhandenen Substanzen erforderlich ist, viel Zeit in Anspruch nimmt, so lässt man es zweckmässig neben der eigentlichen Analyse hergehen und macht gleich damit den Anfang.

Man verdampft somit nach und nach den Inhalt von drei grossen Flaschen, also etwa 20000 Grm. Wasser, in einer Platinschale oder auch (aber dann muss auf die Entdeckung und Bestimmung der Thonerde in dieser Portion verzichtet werden) in einer Schale von echtem Porzellan, unter Zusatz von soviel absolut reiner Salzsäure, dass die Flüssigkeit eine schwach saure Reaction zeigt. Das Abdampfen geschieht am reinlichsten in einem besonderen Raume, in welchen Niemand Zutritt hat, über Gas- oder Spirituslampen oder auch im Sandbade; dass dabei die grösste Reinlichkeit obwalten muss, bedarf keiner Erwähnung. Man kann daher dieses Geschäft nicht gut in fremde Hand geben. Wenn die Flüssigkeit anfängt concentrirt zu werden, so setzt man das Abdampfen auf dem Wasserbade oder auf dem sehr gelinde warmen Sandbade fort, bis die Masse völlig trocken geworden.

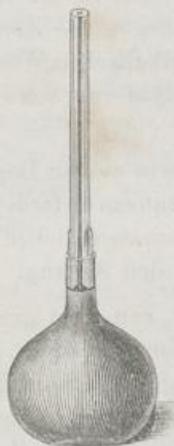
Der eigentlichen Analyse lässt man ferner vorangehen die

#### Bestimmung des specifischen Gewichts.

a. Bei gasarmen Wassern bringt man eine Flasche Mineralwasser und eine Flasche destillirtes Wasser auf gleiche Temperatur und bestimmt dieselbe. — Man füllt alsdann ein mit einem Glasstopfen gut verschliessbares Fläschchen von wenigstens 100 Grm. Inhalt, nachdem man es leer gewogen hat, zuerst mit dem destillirten Wasser und wägt, dann mit dem Mineralwasser und wägt wieder. Der Quotient, welchen man erhält, wenn man mit dem Gewicht des Wassers in das Gewicht des Mineralwassers dividirt, ist das specifische Gewicht des letzteren. — Hat man ein etwas grosses Gläschen mit eingeschliffenem, langem, durchbohrtem Stopfen, ein sogenanntes Piknometer (Fig. 165 a. f. S.), so ist dessen Anwendung zur Bestimmung des specifischen Gewichtes vorzuziehen. Man achte sorgfältig, dass sich keine Gasblasen in den mit Wasser gefüllten Gläsern befinden.

b. Bei gasreichen Mineralwassern ist diese Methode nicht ausführbar, wenn man nicht zuvor das Wasser von einem Theile seiner Kohlensäure befreit.

Fig. 165.



Dass man aber dann nicht mehr das wahre specifische Gewicht des Mineralwassers, wie es die Quelle liefert, findet, und dass verschiedene Analytiker zu abweichenden Resultaten kommen müssen, liegt auf der Hand. — Bei solchen Wassern bestimmt man somit das specifische Gewicht mit Hilfe der Flaschen, welche in §. 208. 13. beschrieben und nach Angabe gefüllt worden sind.

Man stellt die Flasche in einen Raum von wenig wechselnder Temperatur auf eine vollkommen wagerechte Unterlage, und unmittelbar daneben eine etwas grössere Flasche mit destillirtem Wasser, deren Mündung mit einem Korke verstopft ist, durch dessen Bohrung ein Thermometer in das Wasser reicht. Nach 12 Stunden kann man überzeugt sein, dass der Inhalt beider Flaschen die-

selbe Temperatur hat. Man liest jetzt einerseits den Stand des Thermometers, andererseits den der Flüssigkeit an der Scala ab, was am besten mittelst eines in 6 bis 8 Fuss Entfernung aufgestellten, horizontal gerichteten und an einem verticalen Stabe verschiebbaren Fernrohrs geschieht.

Man wägt nun die Flasche sammt Kautschukpfropf auf einer hinlänglich empfindlichen Wage, nimmt den Pfropf ab, ohne ihn zu benetzen, entleert die Flasche, spült sie aus, füllt sie mit destillirtem Wasser bis ganz wenig über den Stand, welchen das Mineralwasser hatte, trocknet die Flasche vollkommen ab, lässt sie wieder eine genügende Zeit lang neben der anderen, das Thermometer enthaltenden Flasche stehen, und erniedrigt jetzt den Wasserstand im Halse genau so weit, dass die Ablesung bei dem Mineralwasser und bei dem destillirten Wasser ganz dieselbe Zahl ergibt. Nachdem man sich schliesslich überzeugt hat, dass die Temperatur dieselbe geblieben, setzt man den Kautschukpfropf auf und wägt. Zieht man schliesslich das Gewicht der mit dem Pfropf versehenen leeren und trocknen Flasche, welches vorher ermittelt sein oder nachher bestimmt werden muss, ab von den beiden erhaltenen Gewichten, so sind die Factoren zur Bestimmung des specifischen Gewichtes des Mineralwassers aufs genaueste gegeben.

Beabsichtigt man in Ermangelung solcher Flaschen die Bestimmung des specifischen Gewichtes mit Hilfe enghalsiger Arznei- oder Weinflaschen auszuführen, so hat man bei diesen anstatt der Scalenablesung den Wasserstand im Halse für eine bestimmte Temperatur mittelst feiner Punkte, welche auf drei fest aufgeklebten dünnen Papierstreifen anzubringen sind, zu bezeichnen und die Flasche, nach dem Wägen und Entleeren, mit destillirtem Wasser genau eben so weit zu füllen.

Die Quantitäten, welche zu den im Folgenden zu beschreibenden einzelnen Bestimmungen verwendet werden, kann man entweder geradezu durch Wägung bestimmen, oder man kann sie messen, indem man die bei Bestimmung des specifischen Gewichtes (nach a.) benutzte kleine Flasche oder sonstige beliebige Messgefäße anwendet. Ich ziehe das Wägen vor, weil man hierbei am leichtesten beliebige Wassermengen in runden, Gramme ausdrückenden Zahlen nehmen kann.

### 1. Bestimmung des Gesamtquantums der fixen Bestandtheile.

Man wägt, je nach der Concentration des Mineralwassers, 200 bis 1000 Grm. desselben in einem Kolben ab, oder benutzt auch geradezu den Inhalt einer kleineren, mit Wasser gewogenen und nach dem Entleeren zurück zu wägenden Flasche. Letzteres Verfahren ist unerlässlich, wenn sich aus dem Wasser ein Bodensatz abgesetzt hat, welcher zuletzt durch Ausspülen mit destillirtem Wasser aus der Flasche in die Abdampfschale zu bringen ist. Man verdampft das Wasser vorsichtig, indem man von Zeit zu Zeit wieder zugießt, in einer gewogenen Platinschale, bei einer den Siedepunkt nicht erreichenden Temperatur. Ist das Wasser sehr gasreich, so ist die Schale, anfangs und nach Zusatz frischer Portionen, mit einem grösseren Uhrglase zu bedecken. Das Abdampfen kann direct über der Lampe ausgeführt werden. Man vollendet es im Wasserbade, trocknet den Rückstand im Luft- oder Oelbade bei  $180^{\circ}$  C., bis sein Gewicht bei wiederholten Wägungen constant bleibt, und bestimmt dieses<sup>\*)</sup>. — Man füllt nun die Schale wieder halb mit destillirtem Wasser, fügt, während man sie mit einer Glasschale bedeckt hält, von Zeit zu Zeit einen Tropfen verdünnte Schwefelsäure zu, bis man sicher ist, dass die Menge derselben genügt, um alle Salze in Sulfate zu verwandeln, verdampft zur Trockne, glüht (§. 97. 1.) und wägt. Die so erhaltene Zahl liefert eine gute Controle der Analyse (siehe unten). Bei Abdampfungsrückständen, die sehr reich an kohlen saurem Kalk sind, ist es besser, wenn man erst Salzsäure zusetzt, bis kein Aufbrausen mehr erfolgt, und dann mit Schwefelsäure abdampft.

<sup>\*)</sup> Die Quantität des Chlormagnesiums erleidet bei dieser Operation eine kleine Verminderung, indem sich ein Theil desselben mit Wasser in der Weise umsetzt, dass Salzsäure entweicht und Magnesia zurückbleibt. Der Fehler ist jedoch ziemlich unbedeutend und kann meist vernachlässigt werden, da die Gesamtsumme der so gefundenen Salze aus Gründen, welche bereits im §. 205. I. 8. angegeben sind, doch nie genau mit der Summe der direct gefundenen einzelnen Bestandtheile übereinstimmen kann. — Will man die genannte Fehlerquelle thunlichst vermeiden, so kann man, nach Mohr's Vorschlag, das Wasser mit einer gewogenen Quantität geglühten kohlen sauren Natrons, oder, nach Tillmann's Methode (Annal. d. Chem. u. Pharm. 81. 369), unter Zusatz einer bekannten Menge Schwefelsauren Kalis abdampfen. Im letzteren Falle entsteht aus  $MgCl$  und  $2(KO, SO_3)$  das Doppelsalz  $KO, SO_3 + MgO, SO_3$  und  $KCl$ .

## 2. Bestimmung der Schwefelsäure.

Gibt Chlorbarium in dem mit Salzsäure angesäuerten Wasser sogleich starke Trübung, so versetzt man etwa 500 Grm. Wasser mit Salzsäure, fügt Chlorbaryum zu, lässt 24 Stunden absetzen und bestimmt den schwefelsauren Baryt nach §. 132. I. 1. Entsteht bei der angeführten Probe nur geringe Trübung, so dampft man 1000 bis 2000 Grm. unter Zusatz von Salzsäure auf  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{4}$  oder noch weiter ein und verfährt wie angegeben.

## 3. Bestimmung des Chlors, Jods und Broms zusammen.

Man säuert 50 bis 1000 Grm. des Wassers mit Salpetersäure an, fällt mit salpetersaurem Silberoxyd und bestimmt den Niederschlag nach §. 141. I. a. — Wasser, welche nur wenig Chlor enthalten, sind vor Zusatz der Salpetersäure zu concentriren. Entsteht dabei ein Niederschlag, so kann derselbe abfiltrirt oder mit Salpetersäure gelöst werden, ehe man mit Silberlösung fällt.

## 4. Bestimmung der Totalmenge des Kalks, der Magnesia, des Eisens, der Kieselsäure und der Alkalien.

Man wägt eine von den Flaschen (§. 207. 4.), welche an der Quelle mit ganz klarem, nöthigenfalls filtrirtem Wasser gefüllt worden sind, im Ganzen, giesst dann vorsichtig und ohne einen Tropfen zu verschütten, etwas in ein Becherglas aus und versetzt sowohl das Wasser in letzterem, wie auch jenes in der Flasche mit etwas Salzsäure, so dass dieselbe gelinde vorwallt. Man bedeckt die Flasche mit einem Uhrglase, das Becherglas mit einer Glasplatte und erwärmt höchst gelinde, bis die Kohlensäure entwichen ist. Den Inhalt beider Gefässe verdampft man sodann in einer Platin- oder Porzellanschale zur Trockne und scheidet die Kieselsäure nach §. 140. II. a. ab. Um zu prüfen, ob dieselbe rein ist, behandelt man sie mit Flusssäure und Schwefelsäure nach Seite 372. Bleibt ein Rückstand, so kann derselbe schwefelsaurer Baryt, möglichenfalls auch Titansäure sein. Im letzteren Falle löst er sich, wenn man ihn mit saurem schwefelsauren Kali schmelzt und die Schmelze mit kaltem Wasser behandelt, im ersten Falle bleibt er ungelöst.

Die salzsaure Lösung kocht man mit etwas Salpetersäure und scheidet etwa vorhandenes Eisenoxyd sammt etwaiger Thonerde nach §. 159. 3. a. (62) mit Ammon ab. Hat der Niederschlag die Farbe des Eisenoxydhydrates, so ist auch alle Phosphorsäure im Niederschlage enthalten. Man löst ihn nach einigem Auswaschen auf dem Filter in ein wenig Salzsäure, wäscht das Filter aus, fällt die Lösung wiederum mit Ammon, filtrirt durch dasselbe Filter, wäscht aus, glüht und wägt den Niederschlag. Er ist Eisenoxyd + Thonerde und + Phosphorsäure, wenn solche zugegen sind; auch kann er

Spuren von Kieselsäure enthalten. Man löst ihn in concentrirter Salzsäure und bestimmt zur Controle das Eisen mittelst Zinnchlorürs (§. 113. 3. b.), oder man schmelzt ihn mit saurem schwefelsauren Kali, löst die Schmelze in Wasser, reducirt die Lösung mit Zink und bestimmt das Eisen mit übermangansaurem Kali (§. 113. 3. a.). Im einen wie im anderen Falle ist beim Lösen zurückbleibende Kieselsäure vom Eisenoxydniederschlag abzuziehen und der Kieselsäure zuzurechnen. — Eine Differenz zwischen dem maassanalytisch gefundenen Eisenoxyd und dem gewogenen, der Hauptsache nach aus Eisenoxyd bestehenden Niederschlage ist nicht geeignet, als Thonerdebestimmung oder Phosphorsäurebestimmung zu gelten, da die in der relativ kleinen Wassermenge vorhandene Thonerde und Phosphorsäure in der Regel in zu geringer Quantität vorhanden sein wird.

In der von dem Eisenoxydniederschlage abfiltrirten Flüssigkeit trennt und bestimmt man Kalk (einschliesslich der mit demselben niederfallenden geringen Menge Strontian) und Magnesia mittelst reinen (kali- und natronfreien) oxalsauren Ammons genau nach §. 154 (32). Der oxalsaurer Kalk ist somit durch doppelte Fällung von Magnesia gänzlich zu befreien, und die Magnesia wird erst gefällt, nachdem die Ammonsalze entfernt sind. Zur Fällung der Magnesia wendet man in diesem Falle reines (kali- und natronfreies) phosphorsaures Ammon an, welches in geringem Ueberschusse zuzusetzen ist.

Nachdem man schliesslich nach der §. 153. 4. b. (21) angegebenen Methode die Phosphorsäure (und zugleich die etwa noch anwesende Schwefelsäure) entfernt hat, bestimmt man die Alkalien als Chlormetalle (§. 97. §. 98). Wenn man sich von ihrer Reinheit überzeugt hat (Seite 438, Anmerkung), bestimmt man darin das Kali nach §. 152. 1. a. (1).

Die beschriebene Methode ist in der Regel anwendbar, weil die Menge des Mangans so gering ist, dass sie die Genauigkeit der Bestimmung des Kalks und der Magnesia, mit welchen Basen das Manganoxydul niederfällt, nicht beeinträchtigt. Wäre sie grösser, so würde, nach Abscheidung der Kieselsäure und des Eisens, Fällung des Mangans durch Schwefelammonium nach §. 159 (59) geboten sein, bevor man zur Abscheidung des Kalks etc. schreitet.

Häufig zieht man es vor, in der vom Eisenoxyd abfiltrirten Flüssigkeit nur Kalk und Magnesia nach §. 154 (32), die Alkalien aber in einer besonderen Wassermenge zu bestimmen. In dem Falle kocht man etwa 500 bis 1000 Grm. Wasser mit reiner Kalkmilch, am besten in einer Silberschale, engt das Filtrat ein, fällt den Kalk mit kohlsaurem und etwas oxalsaurem Ammon, filtrirt, verdampft in einer ungewogenen Platinschale zur Trockne, entfernt die Ammonsalze durch gelindes Glühen, behandelt den Rückstand mit Wasser, versetzt mit Ammon und kohlsaurem Ammon, lässt längere Zeit stehen, filtrirt dann von dem stets vorhandenen (Reste von Kalk und Magnesia enthaltenden) Niederschlage in eine gewogene Platinschale ab und bestimmt die Alkalien als Chlormetalle. Wenn wenig Schwefelsäure im Wasser ist, genügt es, beim Ab-

dampfen der die Alkalien enthaltenden Flüssigkeit zuletzt etwas Salmiak zuzusetzen; ist dagegen viel Schwefelsäure vorhanden, so füge man gleich anfangs vor dem Zusatze der Kalkmilch eine der bekannten Schwefelsäure äquivalente Menge Chlorbaryum zu. Auch bei diesem Verfahren ist in Betreff der Chloralkalimetalle das auf S. 438 in der Anmerkung Gesagte nie ausser Acht zu lassen.

5. Bestimmung des beim Kochen des Wassers gelöst bleibenden Kalks\*).

Man tariere oder wäge eine etwa 1500 CC. fassende Kochflasche, bringe 1000 Grm. Mineralwasser in dieselbe, erhitze dasselbe zum Kochen und lasse es unter zeitweisem Ersatze des verdampfenden Wassers durch destillirtes Wasser eine Stunde lang sieden. Nach völligem Erkalten wägt man den Kolben sammt Inhalt, zieht davon das Gewicht des leeren Kolbens ab und kennt somit das Gewicht der gekochten Flüssigkeit. Man filtrire durch ein trockenes Filter, ohne den Niederschlag auszuwaschen, wäge das Filtrat, bestimme den darin enthaltenen Kalk durch doppelte Fällung mit oxalsaurem Ammon nach §. 154 (32) und berechne die Menge des beim Kochen gelöst bleibenden Kalks aus 1000 Grm. Mineralwasser mittelst des Ansatzes:

Das Gewicht des durch das trockene Filter vom Niederschlag getrennten Filtrates lieferte die durch Wägung bestimmte Kalkmenge, wieviel würde das Gewicht der ganzen nach dem Abkühlen gewogenen (den gelöst gebliebenen Kalk aus 1000 Grm. Mineralwasser enthaltenden) Flüssigkeit geliefert haben?

Führt man diese Bestimmung zwei Mal aus, so wird man ganz übereinstimmende Zahlen erhalten. Dass dieselben in Folge der Löslichkeit

\*) Ich habe die bisherige Methode zur Bestimmung des beim Kochen niederfallenden und gelöst bleibenden Kalks, welche darin besteht, dass man das gekochte Wasser filtrirt, den Niederschlag mit Wasser vollkommen auswäscht und den Kalk im Niederschlage und im Filtrate bestimmt, verlassen und durch das oben beschriebene Verfahren ersetzt. Man erkennt leicht, dass bei dem einen wie bei dem anderen Verfahren der Kalk in der Lösung etwas zu hoch und der Kalk im Niederschlage etwas zu gering ausfallen muss, aus dem einfachen Grunde, weil die kleine Menge in salinischen Wassern meistens vorhandenen Chlorammoniums sich mit kohlen-saurem Kalk beim Kochen umsetzt, und weil der kohlen-saure Kalk in Wasser nicht ganz unlöslich ist. Der letztere Fehler wird natürlich grösser, wenn man den gefällten kohlen-sauren Kalk auch noch auswäscht. — Unter diesen Umständen kann bei der im Texte beschriebenen Methode auf eine Correction dafür, dass das Wasser nach dem Kochen etwas suspendirten kohlen-sauren Kalk enthält, wohl immer verzichtet werden, da sie auf das Resultat keinen irgend nennenswerthen und jedenfalls einen ganz in den unvermeidlichen Fehlergrenzen liegenden Einfluss ausübt. — Die Bestimmung, welcher Antheil der Magnesia an Kohlensäure und welche Antheile an Chlorwasserstoff, Schwefelsäure etc. gebunden sind, lässt sich durch Kochen des Wassers und Bestimmung der Magnesia in Niederschlag und Filtrat durchaus nicht genau vornehmen; auch ist sie unnöthig, weil sich das gewünschte Resultat bei der Berechnung der Analyse ergibt.

des kohlensauren Kalks in Wasser etwas zu hoch sind, ist ein Fehler, der sich nicht wohl vermeiden lässt. Man kann in dieser Beziehung zwar eine Correction anbringen, doch nicht mit grosser Sicherheit, weil der Gehalt der Mineralwasser an verschiedenen löslichen Salzen offenbar von merklichem, aber schwer in Rechnung zu bringendem Einfluss auf die Löslichkeit des kohlensauren Kalks ist.

#### 6. Bestimmung der Kohlensäure im Ganzen.

Hierzu dienen die an der Quelle vorbereiteten Kochflaschen, §. 208.7. Nachdem sie gewogen sind, erhitzt man sie, sofern zwischen Füllung und Analyse bloss ein kurzer Zwischenraum liegt, eine Zeit lang im Wasserbade (Seite 360), haben sie dagegen schon lange gestanden, so ist dies nicht erforderlich. Man filtrirt, ohne den Niederschlag aufzurütteln, die klar abgesetzte Flüssigkeit bis auf einen geeigneten Rest durch ein kleines faltiges Filter ab\*), wirft ohne irgend auszuwaschen, das Filterchen in die Kochflasche, in welcher sich der Niederschlag und der Rest der Flüssigkeit befinden, und bestimmt die Kohlensäure nach §. 139. II. e. (S. 367). Bei kohlensäurereichen Mineralwassern rathe ich, namentlich wenn man viele Bestimmungen zu machen hat, die Kohlensäure in einem gewogenen Geissler'schen Kaliapparat (Fig. 121 auf Seite 583) und einem hinter demselben befindlichen Natronkalkrohr (Seite 368) aufzufangen. Man umgeht so, wenn man nach je zwei Versuchen die Kalilauge erneuert, das öftere Füllen des Natronkalkrohres und erhält Resultate, die Nichts zu wünschen übrig lassen (Analytische Belege Nro. 106). Hat man das Wasser, aus welchem der Kalkniederschlag her stammt, gemessen, so muss man die Anzahl der Cubikcentimeter mit dem gefundenen specifischen Gewichte multipliciren, um die Quantität der Gramme Wasser zu ermitteln, denen die gefundene Kohlensäure entspricht.

Soll die Kohlensäure in Mineralwassern bestimmt werden, welche sich in Flaschen oder Krügen befinden, so würde, sofern die Wasser mit Kohlensäure übersättigt sind, beim Oeffnen des Korks ein Kohlensäureverlust unvermeidlich sein. Man muss daher bei solchen erst die Kohlensäure bestimmen, welche entweicht, wenn der Druck auf den einer Atmosphäre erniedrigt wird, dann die im Wasser gelöst bleibende. Von den mancherlei Vorschlägen zum Anbohren der Stopfen ohne Gasverlust ist einer der einfachsten der von Fr. Rochleder\*\*) angegebene, in Fig. 166 (a. f. S.) dargestellte. In dem Korkbohrer *a* ist seitlich eine Oeffnung *b* angebracht. Oben ist derselbe mit einem Stopfen versehen, in welchem das Röhrchen *c* luftdicht befestigt ist. Bohrt man den Korkbohrer ein, so stemmt er ein Stück aus, ohne dass Luft aus- oder eindringt. Man verbindet jetzt das Röhrchen *c* mit den Apparaten, wie sie zum Trocknen

\*) Dieselbe muss stark alkalisch reagiren und bei Zusatz von Chlorcalciumlösung klar bleiben.

\*\*) Zeitschrift f. analyt. Chem. 1. 20.

und Auffangen der Kohlensäure erforderlich sind (Seite 367) mittelst eines Schlauches, an welchen man einen Schraubenquetschhahn anbringt, und dreht nun den Korkbohrer langsam abwärts. Sobald die Oeffnung *b* frei wird, beginnt das Ausströmen der Kohlensäure, welches man mittelst

Fig. 166.



des Quetschhahnes regelt. Wenn kein Gas mehr kommt, entfernt man den das Wasser enthaltenden Krug oder die Flasche und saugt durch das Röhrensystem von Kohlensäure befreite Luft. Die Gewichtszunahme der Absorptionsapparate ergibt die aus dem Krug oder der Flasche bei Aufhebung des Drucks ausgeströmte Kohlensäure. Unmittelbar nach Wegnahme des das Mineralwasser enthaltenden Gefässes lässt man mittelst eines Hebers Wasser aus demselben ausfliessen und bestimmt in dem ausfliessenden die Kohlensäure nach Seite 359.  $\beta$ .

#### 7. Bestimmung des Lithions, des Baryts, Strontians, der Thonerde, des Manganoxyduls, des Eisenoxyduls (Controlbestimmung) und der Phosphorsäure.

Zur Bestimmung dieser Bestandtheile dient der gewogene Inhalt der drei grossen Flaschen, mit deren Eindampfen man gleich anfangs (§. 209 im Eingang) unter Ansäuern mit Salzsäure begonnen hat. Nachdem die Flüssigkeit verdampft und die Masse bei 100 bis 110° C. vollständig ausgetrocknet ist, behandelt man den Rückstand zur Abscheidung der Kieselsäure etc. (Niederschlag I) mit Salzsäure und Wasser, kocht die Lösung mit Salpetersäure, versetzt mit Ammon, kocht bis alles überschüssige Ammoniak entwichen, filtrirt, wäscht ein wenig aus, löst den Niederschlag auf dem Filter in Salzsäure, fällt in gleicher Weise nochmals mit Ammon und filtrirt den Niederschlag II, welcher Eisenoxyd etc. enthält, ab. Die vereinigten Filtrate versetzt man in einem fast gefüllten und zu verschliessenden Kolben mit Schwefelammonium, lässt mindestens 24 Stunden lang in ganz gelinder Wärme stehen und filtrirt alsdann den der Hauptsache nach aus Schwefelmangan bestehenden und mit Schwefelammonium enthaltendem Wasser auszuwaschenden Niederschlag III ab. — Die davon getrennte Flüssigkeit fällt man mit kohlensaurem Ammon unter Zusatz von Ammon, lässt 24 Stunden stehen und filtrirt alsdann den der Hauptsache nach aus kohlensaurem Kalk bestehenden und mit etwas Ammon enthaltendem Wasser auszuwaschenden Niederschlag IV ab. — Die davon getrennte Flüssigkeit verdampft man in einer Porzellanschale zur Trockne, trägt den Rückstand portionenweise in eine Platinschale ein, glüht die Ammonsalze weg, löst den Rückstand nach Befeuchten mit

Salzsäure in Wasser und kocht unter Zusatz von reiner Kalkmilch bis zu stark alkalischer Reaction. Man filtrirt den aus Magnesia und überschüssigem Kalkhydrat bestehenden Niederschlag V ab, wäscht ihn aus, fällt das Filtrat mit kohlensaurem Ammon unter Zusatz von etwas Ammon und filtrirt nach längerem Stehen den mit etwas Ammon enthaltendem Wasser auszuwaschenden Niederschlag VI ab. Man verdampft das Filtrat zur Trockne, glüht neuerdings gelinde, um die Ammonsalze zu entfernen, befeuchtet mit Salzsäure\*), erschöpft mit einer Mischung von absolutem Alkohol und Aether, verdampft das Filtrat, nimmt den Rückstand mit Wasser auf und prüft die mässig concentrirte Lösung zunächst, ob sie mit Ammon und kohlensaurem Ammon ganz klar bleibt. Wäre dies nicht der Fall, so müssten die Spuren von Magnesia und Kalk durch Wiederholung der angegebenen Operationen entfernt werden. Man verdampft aufs Neue zur Trockne, nimmt den Rückstand unter Zusatz eines Tropfens Salzsäure mit Wasser auf und bestimmt das Lithion nach §. 100 als phosphorsaures Lithion.

Ich bespreche jetzt die weitere Behandlung der mit I, II, III, IV, V und VI bezeichneten Niederschläge.

Niederschlag I. Derselbe besteht der Hauptsache nach aus Kieselsäure. Er kann aber auch schwefelsauren Baryt und schwefelsauren Strontian enthalten. Man übergießt ihn in einer Platinschale mit Flussäure und etwas Schwefelsäure, verdampft zur Trockne und wiederholt diese Operation erforderlichenfalls. Bleibt ein Rückstand, so schmelzt man denselben mit einer kleinen Menge kohlensauren Natrons, behandelt mit Wasser, filtrirt, wäscht aus, löst in Salzsäure und fällt die Lösung mit Schwefelsäure. Man filtrirt den Niederschlag nach dem Absetzen auf einem kleinen Filter von der Lösung *a* ab und wäscht ihn aus. Man verschliesst die Röhre des Trichters, füllt denselben mit einer Lösung von kohlensaurem Ammon, lässt 12 Stunden stehen, öffnet die Trichterröhre, wäscht den Rückstand erst mit Wasser, dann mit etwas Salzsäure (Lösung *b*), endlich wieder mit Wasser aus und wägt den nun reinen schwefelsauren Baryt. — Die vereinigten Lösungen *a* und *b* versetzt man mit kohlensaurem Ammon und Ammon, lässt längere Zeit stehen, filtrirt einen etwa entstandenen Niederschlag (welcher kohlensauren Strontian enthalten kann) ab, trocknet ihn und vereinigt ihn mit dem Niederschlag IV.

Niederschlag II. Derselbe besteht der Hauptsache nach aus Eisenoxyd, er enthält ausserdem die Thonerde und — sofern es nicht an Eisenoxyd fehlte — alle Phosphorsäure. Man löst ihn in Salzsäure, versetzt die Lösung mit reiner Weinsäure, dann mit Ammon. Nachdem man sich überzeugt hat, dass sich aus der Lösung kein Niederschlag absetzt, fällt man das Eisen in einem fast gefüllten und zu verschliessenden kleinen

\*) Chlorlithium wird selbst bei gelindem Glühen basisch. §. 152 (7).

Kolben mit Schwefelammonium, lässt stehen, bis die Flüssigkeit rein gelb erscheint, filtrirt, wäscht mit schwefelammoniumhaltigem Wasser aus und bestimmt das Eisen nach §. 113. 2. Das Filtrat verdampft man unter Zusatz von etwas reinem kohlsauren Natron und von etwas reinem Salpeter zur Trockne und erhitzt zum Glühen, bis der Rückstand weiss geworden. Man setzt dann Wasser und Salzsäure zu, bis sich Alles gelöst hat\*) und fällt die klare Flüssigkeit mit Ammon. Entsteht ein Niederschlag (Thonerdehydrat oder phosphorsaure Thonerde, oder ein Gemenge beider), so wird derselbe abfiltrirt und gewogen. Das Filtrat versetzt man mit ein wenig schwefelsaurer Magnesia. Entsteht hierdurch neuerdings ein (nach §. 134. I. b. zu bestimmender) Niederschlag von phosphorsaurer Ammon-Magnesia, so kann der Thonerdeniederschlag als phosphorsaure Thonerde ( $\text{PO}_5, \text{Al}_2\text{O}_3$ ) in Rechnung gebracht werden. Entsteht dagegen keiner, so muss in dem genannten Niederschlage die Phosphorsäure bestimmt werden, was nach §. 134. I. b.  $\beta$ . geschehen kann. — Ich bemerke nochmals ausdrücklich, dass die gefundene Thonerde nur dann als zum Wasser gehörig betrachtet werden kann, wenn das Abdampfen etc. in Platin- oder Silbergefässen vorgenommen wurde.

Niederschlag III. Derselbe besteht der Hauptsache nach aus Schwefelmangan. Er kann Spuren von Schwefelnickel, Schwefelkobalt, Schwefelzink, auch etwas kohlsauren Kalk etc. enthalten. Man behandelt den Niederschlag mit mässig verdünnter Essigsäure, erhitzt das Filtrat, um etwaige Kohlensäure zu entfernen, fällt es nach Zusatz von Ammon mit Schwefelammonium, lässt 24 Stunden stehen und bestimmt das Mangan als Mangansulfür (§. 109, 2). Ist ein in Essigsäure unlöslicher Rückstand geblieben, so prüft man denselben auf die oben genannten Metalle. Die von dem reinen Schwefelmangan abfiltrirte Flüssigkeit ist mit kohlsaurem Ammon zu versetzen. Entsteht ein Niederschlag, so ist derselbe zugleich mit Niederschlag IV zu behandeln.

Niederschlag IV, V und VI. Der Niederschlag IV besteht der Hauptsache nach aus kohlsaurem Kalk. Hat man die bei Behandlung der Niederschläge I und III etwa erhaltenen kleinen Antheile kohlsaurer alkalischer Erden sowie die Niederschläge V und VI hinzugefügt, so enthalten die Niederschläge jedenfalls allen Strontian und allen ursprünglich in die salzsaure Lösung übergegangenen Baryt. — Man glüht den getrockneten Niederschlag, erforderlichenfalls portionenweise, in einem Platintiegel aufs Heftigste über dem Gebläse. Hierdurch wird etwa vorhandener kohlsaurer Baryt in Baryt, der kohlsaure Strontian in Strontian und jedenfalls ein Theil des kohlsauren Kalks in Kalk verwandelt (Engel-

\*) Das Erhitzen des salpeterhaltigen Rückstandes mit Salzsäure darf nicht in der Platinschale vorgenommen werden.

bach\*). Man kocht die vereinigten geglühten Portionen 5 bis 6 Mal unter Abgiessen der Lösung durch ein Filter mit kleinen Mengen Wasser aus, neutralisirt die Lösung mit Salzsäure, verdampft sie zur Trockne und prüft eine (hernach wieder zum Ganzen zu fügende) Spur spectralanalytisch. Enthält sie bloss Strontian und Kalk, so fällt man die Lösung mit kohlensaurem Ammon, führt die kohlensauen Salze in salpetersaure über und trennt nach §. 154. B. 7 (34). — Ist auch Baryt zugegen, so trennt man die drei alkalischen Erden nach §. 154. B. 1 (26).

#### 8. Bestimmung des Jods und Broms, Prüfung auf in kleinster Menge vorhandene Bestandtheile.

Zur Bestimmung des Jods und Broms verwendet man am zweckmässigsten den ganzen Inhalt des Schwefelsäureballons. Man dampft denselben, wenn das Wasser kohlensaures Natron enthält, ohne Weiteres in einem reinen und blanken eisernen Kessel bei starkem Feuer eben zur Trockne ein. Enthält das Wasser kein kohlensaures Natron, so setzt man von demselben zu bis zu alkalischer Reaction\*\*). Das kohlensaure Natron muss selbstverständlich vollkommen rein sein. — Die fast trockene Masse schafft man so weit möglich mittelst eines Eisenspatels aus dem Kessel, den Rückstand weicht man mit Wasser auf und verdampft die Lösung in einer Porzellanschale. Die vereinigten Rückstände zerreibt und erhitzt man mit Weingeist von 96 Proc. wiederholt, bis man sicher sein kann, etwa vorhandene Jod- und Bromalkalimetalle gänzlich in Lösung zu haben. Das von dem Rückstand A. getrennte alkoholische Filtrat destillirt man unter Zusatz von zwei Tropfen reiner Kalilauge in einem Kolben im Wasserbade zur Trockne, kocht die Masse mit absolutem Alkohol mehrmals aus, destillirt das von dem Rückstande B. getrennte Filtrat unter Zusatz eines Tropfens reiner Kalilauge wiederum zur Trockne und erhitzt, zur Zerstörung organischer Substanzen, den Rückstand ganz gelinde in der Retorte\*\*\*). Man behandelt jetzt mit Wasser, filtrirt und verfährt mit der Lösung — namentlich wenn man noch nicht gewiss weiss, ob Jod zugegen ist — am besten nach §. 169 (254), weil diese Methode sowohl die Entdeckung, als auch die Bestimmung und Abscheidung des Jods herbeiführt, so dass alsdann das Brom ebenfalls bestimmt werden kann. Uebrigens habe ich diesen Gegenstand §. 169. 3 (253 bis 257) so ausführlich besprochen, dass ich hier auf jene Darlegung verweisen kann.

Da in die alkoholische Lösung Spuren von den Substanzen, welche in dem Abdampfungsrückstande des Wassers weiter gesucht werden

\*) Zeitschrift f. analyt. Chem. 1, 474.

\*\*\*) Der Zusatz von kohlensaurem Natron bietet Sicherheit, dass sich keine Jod- und Bromwasserstoffsäure aus Brom- und Jodmagnesium verflüchtigt.

\*\*\*\*) Durch heftiges Glühen dieses Rückstandes kann man in Folge der zersetzenden Wirkung, welche Chlormetalle auf Jodkalium ausüben, bedeutenden Jodverlust erleiden, Ubal dini (Compt. rend. 49, 306; Journ. für prakt. Chem. 84, 191).

sollen, übergegangen sein können, so befreit man nach Ausfällung des Broms das Filtrat durch Salzsäure vom überschüssigen Silber, verdampft die Lösung, nachdem man sie mit kohlen-saurem Natron alkalisch gemacht hat, zur Trockne, mengt diesen kleinen Rückstand mit dem grossen A. und dem kleineren B. gleichmässig und benutzt die Salzmasse zur Bestimmung der in äusserst geringer Menge vorhandenen Bestandtheile (Caesion, Rubidion, Thalliumoxyd, Oxyde anderer Schwermetalle, Borsäure, Fluor etc.), sofern die qualitative Analyse einen dieser Körper in bestimmbarer Menge nachgewiesen haben sollte. In Betreff des Caesions, Rubidions und Thalliumoxyds wird eine genaue quantitative Bestimmung wohl kaum möglich sein, wenn man nur den Inhalt eines Schwefelsäureballons abgedampft hat. Das Thallium fällt als Thallium-Platinchlorid mit Kalium-, Caesium- und Rubidium-Platinchlorid nieder. Nach einigen (6 bis 8) Auskochungen des aus concentrirter Lösung gefällten, feinpulverigen Platinniederschlags mit kleinen Wassermengen, ist der Rückstand, nachdem man ihn durch Glühen im Wasserstoffstrome reducirt hat, wie auf Caesium und Rubidium, so auch auf Thallium zu prüfen\*).

#### 9. Bestimmung des Ammons.

Zur Bestimmung des Ammons bediene ich mich in der Regel folgender Methode:

Etwa 2000 Grm. Wasser werden unter Zusatz einer geringen, gemessenen Menge verdünnter Salzsäure mit grösster Sorgfalt in einer tubulirten Retorte bis auf einen kleinen Rest verdampft. Mittelst eines Trichterrohres wird alsdann eine gemessene Quantität frisch bereiteter Natronlauge zugegossen, und der Inhalt der mit dem Halse etwas aufwärts gerichteten Retorte so lange im Sieden erhalten, bis die Flüssigkeit fast völlig verdampft ist. Die sämtlichen entweichenden Dämpfe leitet man am besten durch einen Liebig'schen Kühlapparat und fängt das Destillat in einer tubulirten Vorlage auf, die ein wenig mit einer kleinen gemessenen Menge Salzsäure angesäuertes Wasser enthält und deren Tubulus mit einem etwas Wasser enthaltenden Uförmigen Rohre verbunden ist. Den in den Flüssigkeiten der Vorlagen enthaltenen Salmiak führt man alsdann durch Abdampfen mit einer gemessenen Menge Platinchlorid in Ammonium-Platinchlorid über (§. 99. 2). Nachdem dieser Versuch beendigt ist, stellt man einen Gegenversuch mit denselben

\*) R. Böttger fand auf diese Weise Thallium in dem durch Abdampfen der Nauheimer Mutterlauge gewonnenen Salze. — Fällt man den mit 80 Proc. Weingeist bereiteten Auszug dieses Salzes mit unzureichendem Platinchlorid, so erhält man Caesium und Rubidium enthaltendes Kalium-Platinchlorid, während der alsdann bereite wässrige Auszug des Salzes — auf gleiche Art behandelt — Thallium enthaltendes Kalium-Platinchlorid liefert (Beglückwünschungsschrift des Frankf. physik. Vereins zur Jubelfeier des hundertjährigen Bestehens der Senkenberg'schen Stiftung, 1863).

Mengen Salzsäure, Platinchlorid und Weingeist an. Zieht man die kleine Menge Platinsalmiak, welche derselbe geliefert hat, ab von der erst erhaltenen, so ergibt sich die Menge, welche aus dem Wasser stammt, mit grosser Genauigkeit.

Statt dieser Methode kann man sich auch der einfacheren bedienen, welche Boussingault\*) vorgeschlagen und mit bestem Erfolge angewandt hat. Dieselbe besteht in Folgendem:

Man erhitzt in einer Destillirblase eine grössere Menge (etwa 10 Liter) des Wassers, bis ungefähr  $\frac{2}{5}$  übergegangen sind (bei salinischen Wassern muss jedenfalls etwas Natronlauge oder Kalkmilch zugegeben werden, wenn man sicher sein will, das Ammon im Destillate zu erhalten). Dieses Destillat bringt man nunmehr in einen Glaskolben, der mit einem Liebig'schen Kühlapparat verbunden ist, und destillirt  $\frac{1}{5}$  ab. Das darin enthaltene Ammon bestimmt man, indem man 5 oder 10 CC. einer sehr verdünnten Schwefelsäure zufügt und deren Ueberschuss durch eine Natronlauge abstumpft, von der 5 CC. 1 CC. der Schwefelsäure neutralisiren (vergl. §. 99. 3.). Man destillirt jetzt ein zweites  $\frac{1}{5}$  ab und untersucht dasselbe auf gleiche Art. In der Regel enthält schon die erste Portion alles Ammon.

#### 10. Bestimmung der Salpetersäure.

Man dampft eine grössere Menge des Wassers unter Zusatz überschüssigen reinen kohlen sauren Natrons ein, filtrirt den sich bildenden Niederschlag ab, wäscht ihn aus, bringt die Lösung zur Trockne, mischt den Rückstand gleichmässig, wägt ihn und bestimmt in abgewogenen Theilen desselben die Salpetersäure nach §. 149. d.  $\beta$ . (S. 426) oder e (S. 429). Letztere Methode ist bei Anwesenheit organischer Substanzen ersterer vorzuziehen.

#### 11. Entdeckung und Bestimmung der Quellsäure und der Quellsatzsäure.

Man kocht eine grössere Menge des beim Eindampfen des Wassers entstehenden Niederschlages mit Kalilauge etwa eine Stunde lang, filtrirt, säuert das Filtrat mit Essigsäure an, fügt Ammon zu, filtrirt den in der Regel entstehenden Niederschlag von Kieselsäure und Thonerde nach 12 Stunden ab, setzt wieder Essigsäure zu bis sauer, dann neutrales essigsäures Kupferoxyd. Entsteht ein bräunlicher Niederschlag, so ist er quellsatzsaures Kupferoxyd (welches, nach Mulder, veränderliche Mengen von Ammon enthält, und dessen Gehalt an Kupferoxyd bei einer Bestimmung nach vorhergegangenen Trocknen bei  $140^{\circ}$  C., 42,8 Procent betrug). Die von dem Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit wird mit kohlen saurem Ammon versetzt, bis die grüne Farbe sich in eine blaue verwandelt hat, dann erwärmt. Entsteht ein bläulich grüner Niederschlag,

\*) Compt. rend. 36. 814; Pharm. Centralbl. 1853. 369.

so ist er quellsaures Kupferoxyd, welches, bei 140° C. getrocknet, nach einer Bestimmung Mulder's 74,12 Procent Kupferoxyd enthält\*).

### 12. Entdeckung und Bestimmung anderweitiger nicht flüchtiger organischer Materien.

Fast alle Mineralwasser enthalten solche, wenn auch nur in Spuren. Die Art derselben ist verschieden. Manche sind von harzartiger Natur, gehen dann in die Alkohollösung des Mineralwasserrückstandes über und scheiden sich aus, wenn man diese, zuletzt unter Zusatz von etwas Wasser, abdestillirt. Sind sie anwesend, so kann eine etwaige quantitative Bestimmung derselben bei Gelegenheit der Jod- und Brombestimmung (s. §. 209. 8.) ausgeführt werden\*\*). — Eine andere Classe von organischen Materien löst sich nicht in Weingeist, kommt aber in Lösung, wenn man den Mineralwasserrückstand mit Wasser kocht. Will man die Menge dieser organischen Stoffe, die gewöhnlich — in Ermangelung genauerer Kenntniss ihrer Natur — als Extractivstoffe bezeichnet werden, dem Gewichte nach bestimmen, so verdampft man den Wasserauszug des mit Alkohol erschöpften Mineralwasserrückstandes mit kohlenurem Natron zur Trockne, kocht den Rückstand mit Wasser, filtrirt, verdampft die Lösung und trocknet den Rückstand scharf (bei 140° C.), bis er keine Gewichtsverminderung mehr zeigt. Alsdann glüht man ihn gelinde, bis die eintretende Schwärzung wieder verschwunden ist. Der Gewichtsunterschied zwischen dem getrockneten und dem geglühten Rückstande gibt die Menge des Extractivstoffs jedoch nur mit geringer Genauigkeit an.

Zuweilen sind auch in dem mit Alkohol und Wasser erschöpften Mineralwasserrückstande noch geringe Mengen von organischen Materien enthalten; wollte man aber versuchen, solche aus der Gewichtsabnahme des scharf getrockneten Rückstandes beim Glühen zu bestimmen, so würde man ein ganz unrichtiges Resultat erhalten, da unter diesen Umständen — um nur eine Fehlerquelle zu nennen — die kohlenure Magnesia ihre Kohlensäure verliert.

### 13. Entdeckung und Bestimmung flüchtiger organischer Säuren.

Bei Untersuchung der Mineralquellen zu Brückenau in Baiern fand Scherer\*\*\*) darin auch Buttersäure, Propionsäure, Essigsäure und Ameisensäure, ein Vorkommen, welches zuvor in Mineralwassern nicht beobachtet worden war. Bald nachher wies ich die gleichen Säuren, wenn

\*) Näheres über Quellsäure und Quellsatzsäure ergibt die Arbeit Mulder's, Journ. f. prakt. Chem. 32. 321.

\*\*\*) Ich bemerke aber, dass dies nur dann zulässig, wenn der verwendete Alkohol ganz rein gewesen ist, und wenn die Möglichkeit nicht vorgelegen hat, dass aus Körken oder Kautschukpfropfen organische Stoffe aufgenommen wurden.

\*\*\*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 99. 257.

auch nur in Spuren, im Weilbacher Schwefelwasser nach\*). Soll ein Mineralwasser auf solche geprüft werden, so muss es in ganz frischem Zustande verwendet werden, da sonst die fraglichen Säuren Producte eines nachträglich stattgehabten Umsetzungsprocesses sein können. Das Verfahren, welches Scherer zur Bestimmung der Säuren anwandte, war das folgende.

Eine grössere Menge des Mineralwassers, welchem, sofern es kein doppelt-kohlensaures Alkali enthält, kohlensaures Natron bis zur alkalischen Reaction zuzusetzen ist, wird verdampft, und die Flüssigkeit von dem Niederschlage abfiltrirt. Die concentrirte Mutterlauge säuert man mit Schwefelsäure vorsichtig an und fällt das Chlor mittelst schwefelsauren Silberoxyds in der Art aus, dass eher eine Spur Chlor als Silber vorwaltet. Das Filtrat destillirt man, so lange die übergehende Flüssigkeit sauer reagirt, sättigt das Destillat mit Barytwasser, entfernt einen etwaigen Barytüberschuss durch Kohlensäure, kocht, engt ein, filtrirt, verdampft in gewogener Schale zur Trockne, trocknet bei 100° C. und wägt die Gesamtmenge der Barytsalze. Man extrahirt den Rückstand mit warmem Weingeist. Der ameisensaure Baryt bleibt dabei ungelöst; nachdem er getrocknet und gewogen ist, prüft man ihn mittelst Silberlösung und mit Quecksilberchlorid\*\*). Die weingeistige Lösung der übrigen Barytverbindungen verdampft man in gelinder Wärme, nimmt den grössten Theil des Rückstandes mit viel Wasser auf und fällt mit schwefelsaurem Silberoxyd den Baryt vorsichtig aus. Die von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit lässt man unter dem Exsiccator verdunsten. Sobald eine hinreichende Menge Silbersalz angeschossen ist, nimmt man dasselbe aus der Flüssigkeit heraus, trocknet es über Schwefelsäure und verwendet es zur Aequivalentbestimmung. Dann lässt man auch den Rest der Silberlösung eintrocknen, presst zwischen Fliesspapier, trocknet über Schwefelsäure und analysirt.

Andererseits bestimmt man zur Controle in einem anderen Theil der in Weingeist gelöst gewesenen Barytsalze die Barytmenge durch Schwefelsäure. Hierbei gibt sich dann auch der eigenthümliche Geruch der flüchtigen fetten Säuren (Propionsäure, Buttersäure etc.) zu erkennen; auch lassen sich, wenn die Flüssigkeit concentrirt genug war und einige Zeit ruhig gestanden hatte, an deren Oberfläche unter dem Mikroskope zuweilen deutliche fettige Tröpfchen erkennen.

#### 14. Untersuchung der Quellengase.

##### §. 210.

Sollen endlich die an der Quelle aufgefangenen und in Röhren eingeschlossenen Gasarten untersucht werden, seien es die durch Kochen aus dem Wasser ausgetriebenen (§. 208. 10. a oder b), seien es die

\*) Journ. f. prakt. Chem. 70. 15.

\*\*\*) Ich mache darauf aufmerksam, dass dem ameisensauren Baryt salpetersaurer Baryt beigemengt sein kann.

frei aus der Quelle sich entwickelnden (§. 208. 11), so füllt man eine graduirte Röhre von der Einrichtung, welche S. 26 beschrieben und in Fig. 3 abgebildet ist, mit Quecksilber\*), nachdem man sie vorher innen mit einem Wassertropfen befeuchtet hat, taucht die das Gas enthaltende Glasröhre in der Quecksilberwanne unter, bricht die Spitze ab und lässt das Gas durch geeignetes Neigen in die Röhre steigen. Nachdem man das Gasvolumen genau und unter Berücksichtigung der Temperatur und des Druckes abgelesen hat, schiebt man eine an einen Platindraht angeschmolzene, mit Wasser befeuchtete Kugel von Kalihydrat ein\*\*), welches ausser dem Hydratwasser noch Krystallwasser enthält, und trägt Sorge, dass das andere Ende des Drahtes nicht über die Oberfläche des Quecksilbers herausragt, weil sonst längs dem Drahte, welcher vom Quecksilber nicht benetzt wird, eine Diffundirung des abgesperrten Gases und der äusseren Luft unfehlbar eintreten würde. Wenn das Gasvolumen nicht mehr abnimmt, ersetzt man die feuchte Kalikugel durch eine andere, und zuletzt, wenn keine Absorption mehr erfolgt, durch eine trockne, nimmt auch diese nach einer Stunde heraus und liest dann ab. Das absorbirte Gas ist Kohlensäure und, sofern solches vorhanden war, Schwefelwasserstoffgas (dessen Menge bereits bestimmt worden ist, aber erforderlichenfalls auch bestimmt werden kann, indem man das in der Kalikugel enthaltene Schwefelkalium nach S. 418. B. a. ermittelt).

Der Gasrückstand besteht in der Regel nur aus Sauerstoffgas und Stickgas und kann dann genau so untersucht werden, wie es bei der atmosphärischen Luft angegeben werden wird. Vermuthet man darin Sumpfgas, so nimmt man zunächst das Sauerstoffgas weg.

Es geschieht am besten mit Hülfe einer an einen Platindraht befestigten Papiermachékugel, welche mit einer alkalischen concentrirten Lösung von pyrogallussaurem Kali getränkt ist und welche man erforderlichenfalls nach längerer Zeit durch eine zweite ersetzt. Auch nach dieser Operation trocknet man das Gas mittelst einer Kalihydratkugel (Bunsen). Die Zusammensetzung des Gasrückstandes, welcher entweder nur Stickgas oder Stickgas + Grubengas zu sein pflegt, wird nunmehr ermittelt, indem man denselben ganz oder theilweise in ein Eudiometer (S. 26, Fig. 2) bringt, ihn — zur Vermeidung von Salpetersäurebildung — mit 8 bis 12 Vol. Luft und 2 Vol. Sauerstoff mischt, und versucht das Gasgemenge zu verpuffen. Gelingt dies nicht, so fügt man so viel elektrolytisch entwickeltes Knallgas hinzu, bis die Grenze der Verbrennlichkeit erreicht ist, lässt schliesslich die erzeugte Kohlensäure wieder absorbiren, berechnet daraus das Grubengas und findet aus der Differenz das Stickgas. — Ich gehe

\*) Siehe Seite 591, Anmerkung.

\*\*) Solche Kugeln stellt man dar, indem man geschmolzenes krystallisirtes Kalihydrat in eine Pistolenkugelform von etwa 6 Mm. innerem Durchmesser eingiesst, während das Ende des Platindrahtes bis in die Mitte derselben hineinragt. Nach dem Erkalten sitzt die Kugel an dem Drahte fest. Den angeschmolzenen Hals kann man mit einem Messer entfernen.

hier auf die Einzelheiten des Verfahrens nicht näher ein, da sie aufs Vollkommenste und Beste in Bunsen's „gasometrischen Methoden“ beschrieben sind, welches treffliche Werk Keinem fehlen darf, der sich mit Gasanalysen beschäftigen will.

Um festzustellen, ob überhaupt in dem nach Absorption der Kohlensäure und des Sauerstoffs gebliebenen Gasrückstande Kohlenwasserstoffgas zugegen ist, und eventuell auch zu dessen Bestimmung, habe ich mich öfters mit gutem Erfolge auch des folgenden Verfahrens bedient. Man schiebt den einen Schenkel einer engen Uförmigen Glasröhre in den Cylinder, in welchem der Gasrückstand enthalten und über Wasser abgesperrt ist, während man den anderen Schenkel mit einem Stückchen Kautschukschlauch verbindet und dieses mit einem Quetschhahn abschliesst.

Man stellt jetzt einen Apparat her, welcher aus folgenden Theilen besteht:

Einem kleinen Uförmigen Rohr, welches etwas Kalilauge enthält und nach aussen mit einem rechtwinklig gebogenen Röhrchen endigt, welches ein kleines Stück mit einer Schraubklemme geschlossenen Kautschukschlauches trägt. Dasselbe ist auf der anderen Seite verbunden mit einem zweiten, mit Natronkalk gefüllten kleinen Uförmigen Rohre; nun folgt ein 2 Decimeter langes Stück einer dünnen Verbrennungsröhre, welche mit in Sauerstoffgas ausgeglühten und hierdurch stark oxydirten feinen Kupferdrehspänen in der Mitte, auf eine Strecke von etwa 8 Centimeter, ziemlich dicht gefüllt ist. Dieses ist verbunden mit einem etwas grösseren Uförmigen Rohr, in welchem etwas Barytwasser enthalten ist, dann folgt ein Kalihydratrohr und endlich ein Aspirator. Nachdem man dessen Hahn geöffnet und sich von dem Schluss des Apparates überzeugt hat, erhitzt man die Kupferdrehspäne mittelst zweier Gaslampen zum Glühen, öffnet die Klemme vorsichtig und lässt 5 Minuten lang einen langsamen Luftstrom durch den Apparat gehen. Derselbe darf das Barytwasser nicht im mindesten trüben. Wäre dies doch der Fall, so erneuert man das Barytwasser nach dem ersten Ausglühen und wiederholt den Versuch. Bleibt das Barytwasser klar, so verbindet man mittelst eines kleinen Glasröhrchens den mit dem Quetschhahn geschlossenen und den mit der Klemme versehenen Kautschukschlauch. Da ersterer, welcher die in den Glascylinder reichende Schenkelröhre abschliesst, noch geschlossen ist, so geht keine Luftblase mehr durch den Apparat. Jetzt öffnet man den Quetschhahn ein wenig und lässt so das Gas des Glascylinders ganz langsam eintreten. Seine Menge ist in der Regel so gering, dass sie gänzlich in der ersten Uförmigen Röhre bleibt. Nachdem das Gas ganz aufgesaugt ist, lässt man auch etwas Wasser eintreten, und schliesst den Quetschhahn erst dann, wenn das Wasser eben in das Glasröhrchen hinter demselben getreten ist. Man schliesst jetzt die Klemme, nimmt das Kautschukröhrchen mit dem Quetschhahn weg und lässt nun, indem man die Klemme ein wenig öffnet, hinlänglich lange

Zeit einen ganz langsamen Luftstrom über das glühende Kupferoxyd gehen. Derselbe führt das zuvor eingetretene Gas mit. Enthielt dasselbe Kohlenwasserstoff, so trübt sich das Barytwasser durch kohlen-sauren Baryt, und ist die Trübung hinlänglich bedeutend, so lässt sich der kohlen-saure Baryt und somit auch die Menge des Sumpfgases quantitativ bestimmen.

Modificationen des angegebenen Ganges, welche durch die Anwesenheit eines fixen kohlen-sauren Alkalis bedingt werden.

§. 211.

I. In einem Mineralwasser, welches kohlen-saures Alkali enthält, kann kein an und für sich lösliches Kalk- und Magnesiumsalz enthalten sein, sondern allen Kalk und alle Magnesia, welche man findet, hat man als durch Vermittelung von Kohlensäure gelöste kohlen-saure Salze zu betrachten, wiewohl beim Kochen des Wassers nicht alle Magnesia aus dem Wasser niedergeschlagen wird. Es fällt daher die besondere Bestimmung von beim Kochen gelöst bleibendem Kalk weg. — Im Uebrigen kann man die Bestimmungen nach §. 209 ausführen. Bei einer besonderen Bestimmung der Alkalien (nach Seite 689 unten) säuere man immer erst das Wasser an und entferne die Kohlensäure durch Erhitzen, bevor man (nach Zusatz einer der Schwefelsäure entsprechenden Menge Chlorbaryum) mit Kalkmilch kocht.

II. Ist das Wasser so verdünnt, dass man dasselbe, um Chlor und Schwefelsäure bestimmen zu können, stark eindampfen muss, so kann ich auch das folgende Verfahren sehr empfehlen.

1. Bestimmung des Chlors, des Eisenoxyduls, (Manganoxyduls), des Kalks und der Magnesia.

Man verdampft das Wasser mehrerer gewogener Flaschen (etwa 3000 Grm.) in einer Porzellanschale auf ein Fünftel. Die Flaschen spült man aus und dampft das Waschwasser mit ein. Ob beim Ausspülen ein etwaiger Eisenoxydniederschlag ganz aus den Flaschen geht oder nicht, ist gleichgültig. Das eingeeengte Wasser filtrirt man durch ein mit etwas Salpetersäure und Wasser vollkommen ausgewaschenes Filter und wäscht den Niederschlag mit siedendem Wasser aufs Beste aus.

a. Das Filtrat säuert man mit Salpetersäure an, fällt mit salpetersaurem Silberoxyd und bestimmt das niederfallende Chlorsilber wie üblich. Die von demselben abfiltrirte Flüssigkeit befreit man durch Salzsäure vom Silberüberschuss, dampft das Filtrat ein und fällt daraus etwaige

Spuren von Kalk und die nie fehlende kleine Menge von Magnesia durch oxalsaures Ammon und phosphorsaures Natron. (Die Niederschläge werden zusammen mit den Hauptmengen geglüht und gewogen.)

b. Den Niederschlag sammt dem in den Flaschen gebliebenen Rückstand löst man in Salzsäure und verfährt mit der Lösung nach der in §. 209. 4. angegebenen Methode.

## 2. Bestimmung der Kieselsäure, der Schwefelsäure und der Alkalien.

Man verdampft den Inhalt einiger gewogener Flaschen in einer Porzellanschale, behandelt die Flaschen mit Salzsäure, um etwa abgesetztes Eisenoxyd etc. zu lösen und bringt diese Lösung zu der anderen. Die hierdurch sauer gewordene Flüssigkeit bringt man zuletzt in einer Platinschale im Wasserbade zur Trockne, befeuchtet mit Salzsäure, verdampft nochmals zur Trockne, befeuchtet wiederum mit Salzsäure, setzt Wasser zu, erwärmt und filtrirt die Kieselsäure ab.

Das Filtrat fällt man, unter Vermeidung eines irgend erheblichen Ueberschusses, mit etwas Chlorbaryum und filtrirt den schwefelsauren Baryt ab.

Die davon getrennte Flüssigkeit verdampft man fast zur Trockne, nimmt den Rückstand mit Wasser auf und setzt so lange vorsichtig reine Kalkmilch zu, bis die Flüssigkeit stark alkalisch reagirt. Man erhitzt, filtrirt, fällt mit Ammon und kohlsaurem Ammon, filtrirt, verdampft in einer Platinschale zur Trockne, glüht gelinde, bis alle Ammonsalze verjagt sind, nimmt mit wenig Wasser auf, fällt nochmals mit Ammon und kohlsaurem Ammon, filtrirt, verdampft, wägt die nun reinen Chloralkalimetalle und trennt Kali und Natron nach §. 152.

---

Die Quantität des kohlsauren Alkalis ergibt sich — wenn sorgfältig gearbeitet worden ist — indirect bei der Berechnung mit vollkommener Genauigkeit. Von directen Bestimmungsmethoden will ich noch folgende mittheilen:

a. Man kocht 300 bis 400 Grm. des Wassers längere Zeit, filtrirt und wäscht den Niederschlag mit heissem Wasser aus. Filtrat und Waschwasser mischt man genau, theilt das Ganze in zwei gleiche Theile und bestimmt im einen das Chlor nach Zusatz von Salpetersäure auf die gewöhnliche Art. — Die andere Hälfte versetzt man mit reiner Salzsäure bis zur deutlich sauren Reaction, dampft ab, glüht den trockenen Rückstand gelinde, nimmt ihn mit Wasser auf, filtrirt und bestimmt auch in dieser Lösung den Gehalt an Chlor. Es leuchtet ein, dass man bei dieser

zweiten Bestimmung mehr bekommen muss als bei der ersten, und zwar entspricht je 1 Aeq. mehrerhaltenes Chlor einem Aequivalent an Alkali gebunden gewesener Kohlensäure. Diese Bestimmung liefert jedoch etwas zu viel, weil in dem ursprünglichen Filtrate sich stets etwas kohlensaure Magnesia und eine Spur kohlensaurer Kalk befinden. Will man diesen Fehler corrigiren, so muss man die kleine Quantität der alkalischen Erden bestimmen, welche als Chlormetalle mit in der durch Silbersolution gefällten Lösung waren, und eine ihnen äquivalente Menge Chlor von dem als Differenz Gefundenen abziehen. — Man darf das kohlensaure Natron nicht dadurch in Chlornatrium überführen, dass man die Lösung mit Chlorammonium abdampft; denn durch den Salmiaküberschuss würde das vorhandene schwefelsaure Alkali zerlegt und somit mehr Chlor gefunden werden, als dem kohlensauren Alkali entspricht.

b. Man verfährt anfangs wie in a., verwendet aber zweckmässig eine etwa doppelt so grosse Wassermenge. Das mit den Waschwassern gemischte Filtrat theilt man ebenfalls in zwei gleiche oder wenigstens ihrer Menge nach bekannte Theile. Den einen concentrirt man stark und bestimmt das darin enthaltene kohlensaure Alkali (sammt der darin vorkommenden Spur von Kalk und der geringen Menge von Magnesia) maassanalytisch nach §. 220; den anderen benutzt man, um darin die Spur vorhandenen Kalks und die Magnesia zu bestimmen und so das zuvor alkalimetrisch gefundene Resultat berichtigen zu können, denn der kohlensaure Kalk und die kohlensaure Magnesia wirken ja auf Säuren in gleicher Weise neutralisirend wie eine äquivalente Menge kohlensauren Natrons.

#### Bemerkungen zur Analyse der Schwefelwasser.

##### §. 212.

Es ist bereits oben (§. 208. 8.) auseinandergesetzt worden, in wie verschiedener Weise der Schwefel in Schwefelwassern vorkommen kann, auch habe ich angegeben, welche Methoden am besten gewählt werden, um den freien, sowie den mit Schwefelmetall zu Sulfosalz verbundenen Schwefelwasserstoff zu ermitteln, ferner wie der in Form von Einfach- oder Zweifach-Schwefelmetall vorkommende Schwefel und endlich wie etwa anwesende unterschweflige Säure am besten bestimmt werde.

Ich halte es für zweckmässig, noch einige weitere Bemerkungen hinzuzufügen, die von mir und Anderen gemacht worden sind.

1. Die Bestimmung der Schwefelsäure kann nicht nach der gewöhnlichen Weise geschehen, da der Schwefelwasserstoff unausgesetzt durch den Sauerstoff der Luft oxydirt wird und somit grosse Fehler veranlasst. Man vollführt sie nach §. 167. (233).

2. Die Gesammtmenge des Schwefels, sowohl des an Sauerstoff, wie des an Wasserstoff oder Metall gebundenen, bestimmt man

zur Controle, indem man in eine gemessene Wassermenge luftfreies Chlorgas einleitet und die erzeugte Schwefelsäure mit Chlorbaryum fällt.

3. Was das Verhalten der hier zu besprechenden Wasser betrifft, so ist es bei solchen, welche freien Schwefelwasserstoff enthalten, natürlicherweise anders als bei denen, welche vorzugsweise Schwefelmetalle oder Sulfosalze enthalten (hepatische Wasser). Als Beispiel der ersten Art führe ich das Weilbacher Wasser an, welches fast allen nicht an Sauerstoff gebundenen Schwefel in der Form von freiem Schwefelwasserstoff enthält. Es riecht stark nach diesem Gase, entbindet mit der Kohlensäure Schwefelwasserstoff beim Schütteln in halb gefüllter Flasche, verliert beim Durchleiten von Wasserstoff den Schwefelwasserstoff so gut wie vollständig. In einer Luft enthaltenden Flasche aufbewahrt, bildet sich bald, während der Geruch nach Schwefelwasserstoff immer schwächer wird, Trübung und Niederschlag von ausgeschiedenem Schwefel, welcher sich bei weiterer Lufteinwirkung in der Regel wieder ganz verliert, so dass das Wasser so klar wird als es anfangs war. Der zuerst ausgeschiedene Schwefel löst sich hierbei, indem er sich zu Schwefelsäure oxydirt.

Als Beispiel der zweiten Art mag das von Simmler\*) untersuchte Stachelberger Wasser dienen. Es riecht wenig, im Winter fast nicht nach Schwefelwasserstoff, rothes Lackmuspapier wird im Verlauf einer Minute vollständig gebläut, Curcumapapier dagegen wird nicht verändert, Manganchlorür bewirkt einen fleischrothen, Eisenvitriol einen schwarzen Niederschlag, Nitroprussidnatrium färbt rothviolett. Füllt man eine Flasche mit dem Wasser, so beginnt es bald sich leicht zu trüben; allein schon nach fünf Minuten ist die Trübung verschwunden und die Flüssigkeit hat jetzt einen deutlichen Stich ins Gelbe, bei weiterem Luftzutritt wiederholt sich Trübung und Klärung, das Wasser wird durch gebildetes Bisulfuret tiefgelb. Bei vollständigem Luftzutritt bildet sich nun ein starker Niederschlag von Schwefel, während gleichzeitig unterschwefligsaures Natron entsteht.

Der Grund der Verschiedenheit beider Arten von Schwefelwasser tritt sogleich hervor, wenn man das Verhältniss des an Wasserstoff oder Metall gebundenen Schwefels zur freien Kohlensäure ins Auge fasst. So wird dasselbe beim Weilbacher Wasser ausgedrückt durch 1 : 24, beim Stachelberger 1 : 2. Würde in letzteres eine Kohlensäureeinströmung erfolgen, so verwandelte sich das hepatische Wasser in ein vorzugsweise freies Schwefelwasserstoffgas enthaltendes, denn Kohlensäure treibt aus Schwefelnatrium oder Natriumsulfhydrat Schwefelwasserstoff aus, wie umgekehrt Schwefelwasserstoff aus doppelt-kohlensaurem Natron auch Kohlensäure austreibt. Bei diesen geringen Affinitätsunterschieden macht sich die Massenwirkung geltend; je vorwaltender daher die freie Kohlensäure, um so kleiner wird in einem kohlensauren Natron enthaltenden

\*) Journ. f. prakt. Chem. 71. 1.  
Fresenius, quantitative Analyse.

Wasser die Menge des gebundenen und um so grösser die des freien Schwefelwasserstoffs sein. — Auch die Temperatur ist hierbei von nicht unbeträchtlichem Einfluss; so kann z. B. in der Kälte doppelt-kohlensaures Natron neben Schwefelnatrium existiren, während sich in höherer Temperatur unter Entbindung von Schwefelwasserstoff einfach-kohlensaures Natron bildet. — Schwefelwasser, welche kein doppelt-kohlensaures Alkali enthalten, also beim Kochen keine alkalische Reaction annehmen, sind als einfache Lösungen von Schwefelwasserstoff zu betrachten, so z. B. das von A. und H. Strecker\*) untersuchte Schwefelwasser von Sandefjord.

## 2. Berechnung der Mineralwasseranalyse, Controlirung und Zusammenstellung der Resultate.

### §. 213.

Die nach 1. gefundenen Resultate sind, wie man leicht ersieht, unmittelbare Ergebnisse directer Versuche. Sie sind in keiner Art abhängig von theoretischen Ansichten, welche man über die Verbindungsweise der Bestandtheile unter einander haben kann. — Da jene mit der Entwicklung der Chemie sich umgestalten können, so ist es absolut nothwendig, dass in dem Bericht über eine Mineralwasseranalyse vor Allem die directen Resultate sammt den Methoden, nach denen sie erhalten wurden, mitgetheilt werden. Alsdann hat die Analyse für alle Zeiten Werth, denn sie bietet mindestens Anhaltspunkte zur Entscheidung der Frage, ob die Zusammensetzung eines Mineralwassers constant ist oder nicht.

Was die Principien betrifft, nach denen man in der Regel die Säuren und Basen zu Salzen zusammenstellt, so geht man von der Ansicht aus, dass die Basen und Säuren nach ihren relativen Verwandtschaften verbunden sind, d. h. man denkt sich die stärkste Basis mit der stärksten Säure verbunden u. s. w., nimmt jedoch hierbei gleichzeitig Rücksicht auf die grössere oder geringere Löslichkeit der Salze, welche, wie bekannt, auf die Verwandtschaftsausserungen von Einfluss ist. So denkt man sich, wenn im gekochten Wasser Kalk, Kali und Schwefelsäure enthalten sind, zuerst die Schwefelsäure an Kalk gebunden etc. — Es lässt sich jedoch nicht leugnen, dass hierbei einige Willkür im Spiele ist, und dass somit, je nach der Art der Berechnung, aus denselben directen Ergebnissen verschiedene Berechnungsergebnisse erhalten werden können.

Es läge nun zwar im Interesse der Sache, über die Art der Zusammenstellung sich zu verständigen, weil sonst die Vergleichung zweier Mineralwasser mit den grössten Schwierigkeiten verbunden ist; es ist aber nicht zu erwarten, dass eine solche Vereinbarung bald erfolgen werde. Ehe dieses geschehen, kann eine Vergleichung nur mit den unmittelbaren Ergebnissen vorgenommen werden.

\*) Annal. d. Chem. u. Pharm 95. 175.

Darüber, glaube ich, könnte man sich jedoch sogleich vereinigen, dass man die Salze alle im wasserfreien Zustande aufführt.

Um die Grundsätze, welche mir bei der Zusammenstellung die richtigsten scheinen, und ferner die Art, nach welcher man die erhaltenen Resultate zu controliren vermag, möglichst klar zu machen, wähle ich die Elisabethenquelle zu Homburg v. d. Höhe, mit deren Analyse ich eben fertig geworden bin.

Elisabethenquelle zu Homburg v. d. Höhe.

a. Directe Ergebnisse der Analyse.

Die Zahlen drücken das Mittel von zwei oder drei wohl übereinstimmenden Versuchen aus und geben die in 1000 Grammen Wasser enthaltenen Bestandtheile in Grammen an.

1.	Chlor-, Brom- und Jodsilber zusammen . . . . .	28,97763	p. m.
2.	Brom und Jod.		
	a. Brom . . . . .	0,002486	p. m.
	entsprechend Bromsilber . . . . .	0,00584	
	b. Jod . . . . .	0,0000285	p. m.
	entsprechend Jodsilber . . . . .	0,000053.	
3.	Chlor.		
	Chlor-, Brom-, Jodsilber . . . . .	28,97763	m. p.
	Davon geht ab:		
	Bromsilber . . . . .	0,00584	
	Jodsilber . . . . .	0,00005	0,00589
		<hr/>	
	Rest: Chlorsilber	28,97174,	
	entsprechend Chlor . . . . .	7,16264	p. m.
4.	Schwefelsäure . . . . .	0,01796	p. m.
5.	Kohlensäure im Ganzen . . . . .	3,32925	p. m.
6.	Kieselsäure . . . . .	0,02635	p. m.
7.	Eisenoxydul . . . . .	0,01438	p. m.
8.	Kalk und Strontian zusammen als Carbonate . . . . .	2,15885	p. m.
9.	Magnesia im Ganzen . . . . .	0,32129	p. m.
10.	Beim Kochen des Wassers gelöst bleibender Kalk und Strontian *) als Carbonate . . . . .	0,64633.	
11.	Beim Kochen niederfallender Kalk.		
	Gesamtkalk + Strontian als Carbonate . . . . .	2,15885	p. m.
	Beim Kochen gelöst bleibender Kalk und Strontian als Carbonate . . . . .	0,64633	
		<hr/>	
		Der Rest = 1,51252	
	gibt die Menge des beim Kochen niederfallenden Kalks an, entsprechend Kalk . . . . .	0,84701	p. m.
12.	Bestimmung des beim Kochen gelöst bleibenden Kalks.		

\*) Aller Strontian blieb gelöst.

Summe des gelöst bleibenden Kalks und Strontians			
als Carbonate . . . . .	0,64633	p. m.	
Hiervon geht ab die Menge des Strontians (s. 13), welche berechnet auf kohlelsauren Strontian beträgt	0,01428	p. m.	
	Rest = 0,63205	p. m.	
entsprechend Kalk . . . . .	0,35395	p. m.	
13. Baryt, Strontian und Manganoxydul.			
a. Baryt . . . . .	0,00066	p. m.	
b. Strontian . . . . .	0,01002	p. m.	
c. Manganoxydul . . . . .	0,00094	p. m.	
14. Phosphorsäure . . . . .	0,00043	p. m.	
15. Lithion . . . . .	0,00764	p. m.	
entsprechend Chlorlithium . . . . .	0,02163	p. m.	
16. Chlornatrium + Chlorkalium + Chlorlithium . . . . .	10,22880	p. m.	
17. Kali . . . . .	0,21876	p. m.	
entsprechend Chlorkalium . . . . .	0,34627	p. m.	
18. Natron.			
Summe des Chlornatriums, Chlorkaliums und Chlor- lithiums . . . . .	10,22880	p. m.	
Davon geht ab:			
Chlorkalium . . . . .	0,34627		
Chlorlithium . . . . .	0,02163	0,36790	p. m.
Rest: Chlornatrium	9,86090	p. m.	
entsprechend Natron . . . . .	5,22899	p. m.	
19. Ammoniumoxyd . . . . .	0,010655	p. m.	
20. Gesammtmenge der fixen Bestandtheile . . . . .	13,18438	p. m.	
21. Specifisches Gewicht: 1,01140 bei 19,5° C.			

Die übrigen Bestandtheile, als: Caesion, Rubidion, Thonerde, Nickel-  
oxydul, Kobaltoxydul, Kupferoxyd, Antimonoxyd, Arsensäure, Bor-  
säure, Fluor, Salpetersäure, flüchtige organische Säuren, nichtflüch-  
tige organische Stoffe, Stickgas, leichtes Kohlenwasserstoffgas und  
Schwefelwasserstoff waren nur in unbestimmbaren Spuren vorhanden.

#### b. Berechnung.

a. Schwefelsaurer Baryt.			
Baryt ist vorhanden (13) . . . . .	0,00066	p. m.	
bindend Schwefelsäure . . . . .	0,00034	p. m.	
zu schwefelsaurem Baryt	0,00100	p. m.	
b. Schwefelsaurer Strontian.			
Strontian ist vorhanden (13) . . . . .	0,01002	p. m.	
bindend Schwefelsäure . . . . .	0,00774	p. m.	
zu schwefelsaurem Strontian	0,01776	p. m.	
c. Schwefelsaurer Kalk.			
Schwefelsäure ist vorhanden (4) . . . . .	0,01796	p. m.	

Davon ist gebunden:

an Baryt . . . . .	0,00034		
an Strontian . . . . .	0,00774	0,00808	p. m.

Rest	0,00988	p. m.
------	---------	-------

bindend Kalk . . . . .		0,00692	p. m.
------------------------	--	---------	-------

zu schwefelsaurem Kalk	0,01680	p. m.
------------------------	---------	-------

d. Brommagnesium.

Brom ist vorhanden (2) . . . . .	0,002486	p. m.
----------------------------------	----------	-------

bindend Magnesium . . . . .	0,000373	p. m.
-----------------------------	----------	-------

zu Brommagnesium	0,002859	p. m.
------------------	----------	-------

e. Jodmagnesium.

Jod ist vorhanden (2) . . . . .	0,0000285	p. m.
---------------------------------	-----------	-------

bindend Magnesium . . . . .	0,0000027	p. m.
-----------------------------	-----------	-------

zu Jodmagnesium	0,0000312	p. m.
-----------------	-----------	-------

f. Chlorecalcium.

Kalk im gekochten Wasser ist vorhanden (12)	0,35395	p. m.
---	---------	-------

Hiervon ist gebunden an Schwefelsäure (c)	0,00692	p. m.
---	---------	-------

Rest	0,34703	p. m.
------	---------	-------

entsprechend Calcium . . . . .	0,24788	p. m.
--------------------------------	---------	-------

bindend Chlor . . . . .	0,43949	p. m.
-------------------------	---------	-------

zu Chlorecalcium	0,34627	p. m.
------------------	---------	-------

g. Chlorkalium.

Kali ist vorhanden (17) . . . . .	0,21876	p. m.
-----------------------------------	---------	-------

entsprechend Kalium . . . . .	0,18161	p. m.
-------------------------------	---------	-------

bindend Chlor . . . . .	0,16466	p. m.
-------------------------	---------	-------

zu Chlorkalium	0,68737	p. m.
----------------	---------	-------

h. Chlorlithium.

Lithion ist vorhanden (15) . . . . .	0,00764	p. m.
--------------------------------------	---------	-------

entsprechend Lithium . . . . .	0,00356	p. m.
--------------------------------	---------	-------

bindend Chlor . . . . .	0,01807	p. m.
-------------------------	---------	-------

zu Chlorlithium	0,02163	p. m.
-----------------	---------	-------

i. Chlorammonium.

Ammoniumoxyd ist vorhanden (19) . . . . .	0,01065	p. m.
---	---------	-------

entsprechend Ammonium . . . . .	0,00737	p. m.
---------------------------------	---------	-------

bindend Chlor . . . . .	0,01452	p. m.
-------------------------	---------	-------

zu Chlorammonium	0,02189	p. m.
------------------	---------	-------

k. Chlornatrium.

Natron ist vorhanden (18) . . . . .	5,22899	p. m.
-------------------------------------	---------	-------

entsprechend Natrium . . . . .	3,87957	p. m.
--------------------------------	---------	-------

bindend Chlor . . . . .	5,98133	p. m.
-------------------------	---------	-------

zu Chlornatrium	9,86090	p. m.
-----------------	---------	-------

1. Chlormagnesium.			
Chlor ist vorhanden (3)	. . . . .	7,16264	p. m.
Davon ist gebunden:			
an Calcium	. . . . .	0,43949	
„ Kalium	. . . . .	0,16466	
„ Lithium	. . . . .	0,01807	
„ Ammonium	. . . . .	0,01452	
„ Natrium	. . . . .	5,98133	6,61807 p. m.
		Rest	0,54457 p. m.
welcher bindet Magnesium	. . . . .	0,18429	p. m.
	zu Chlormagnesium	. . . . .	0,72886 p. m.
m. Phosphorsaurer Kalk.			
Phosphorsäure ist vorhanden (14)	. . . . .	0,00043	p. m.
bindend Kalk (3 Aeq.)	. . . . .	0,00051	p. m.
	zu basisch phosphorsaurem Kalk	0,00094	p. m.
n. Kohlensaurer Kalk.			
In dem beim Kochen entstehenden Nieder-			
schlage ist enthalten Kalk (11)	. . . . .	0,84701	p. m.
Davon ist gebunden an Phosphorsäure (m)	. . . . .	0,00051	p. m.
		Rest	0,84650 p. m.
bindend Kohlensäure	. . . . .	0,66511	p. m.
	zu einfach-kohlensaurem Kalk	1,51161	p. m.
o. Kohlensaure Magnesia.			
Gesamtmenge der Magnesia (9)	. . . . .	0,32129	p. m.
entsprechend Magnesium	. . . . .	0,19277	p. m.
Davon ist gebunden:			
an Brom (d)	. . . . .	0,000373	
„ Jod (e)	. . . . .	0,000003	
„ Chlor (l)	. . . . .	0,184290	0,18467 p. m.
		Rest	0,00810 p. m.
entsprechend Magnesia	. . . . .	0,01350	p. m.
bindend Kohlensäure	. . . . .	0,01485	p. m.
	zu einfach-kohlensaurer Magnesia	0,02835	p. m.
p. Kohlensaures Eisenoxydul.			
Eisenoxydul ist vorhanden (7)	. . . . .	0,01438	p. m.
bindend Kohlensäure	. . . . .	0,00879	p. m.
	zu einfach-kohlensaurem Eisenoxydul	0,02317	p. m.
q. Kohlensaures Manganoxydul.			
Manganoxydul ist vorhanden (18)	. . . . .	0,00094	p. m.
bindend Kohlensäure	. . . . .	0,00058	p. m.
	zu einfach-kohlensaurem Manganoxydul	0,00152	p. m.

r.	Kieselsäure.		
	Kieselsäure ist vorhanden (6)	0,02635	p. m.
s.	Freie Kohlensäure.		
	Kohlensäure im Ganzen ist vorhanden nach (5)	3,32925	p. m.
	Hiervon ist gebunden zu neutralen Verbindungen:		
	an Kalk (n)	0,66511	
	„ Magnesia (o)	0,01485	
	„ Eisenoxydul (p)	0,00879	
	„ Manganoxydul (q)	0,00058	0,68933 p. m.
			Rest 2,63992 p. m.
	Hiervon ist mit einfach-kohlensauren Salzen		
	zu doppelt-kohlensauren verbunden	0,68933	p. m.
	Rest: völlig freie Kohlensäure	1,95059	p. m.

c. Vergleichung der direct gefundenen fixen Bestandtheile mit der Summe der einzelnen Bestandtheile.

Die Einzelbestimmungen ergaben:

Schwefelsauren Baryt	0,00100	p. m.
„ Strontian	0,01776	p. m.
„ Kalk	0,01680	p. m.
Brommagnesium	0,00286	p. m.
Jodmagnesium	0,00003	p. m.
Chlorcalcium	0,68737	p. m.
Chlorkalium	0,34627	p. m.
Chlorlithium	0,02163	p. m.
Chlorammonium	0,02189	p. m.
Chlornatrium	9,86090	p. m.
Chlormagnesium	0,72886	p. m.
Phosphorsauren Kalk	0,00094	p. m.
Kohlensauren Kalk	1,51161	p. m.
Kohlensaure Magnesia	0,02835	p. m.
Eisenoxyd*)	0,01598	p. m.
Manganoxyduloxyd*)	0,00101	p. m.
Kieselsäure	0,02635	p. m.
	13,28961	p. m.

Der bei 180° getrocknete Rückstand betrug . . . 13,18438 p. m.

Eine genaue Uebereinstimmung dieser Zahlen kann, namentlich bei einem Wasser wie dem in Rede stehenden, nicht erwartet werden; würde sie stattfinden, so liesse dies auf eine fehlerhafte Analyse

\*) Diese Körper sind hier in dem Zustande aufgeführt, in welchem sie sich in dem bei 180°C. getrockneten Rückstande befinden.

schliessen. Die Ursachen der Differenz liegen auf der Hand, lassen sich aber nur kleinstentheils in genauen Zahlen ausdrücken. Zunächst setzt sich das Chlorammonium beim Eindampfen mit kohlensaurem Kalk um, es entsteht Chlorcalcium, es entweicht kohlensaures Ammon, — sodann werden Chlormagnesium, Brommagnesium und Jodmagnesium unter Abgabe eines Theiles der entsprechenden Wasserstoffsäuren basisch, — ferner treibt Kieselsäure beim Abdampfen mit kohlensauren Salzen Kohlensäure aus, auch ist die kohlensaure Magnesia im Rückstande nicht als neutrales Salz, sondern als basisches, indem ein Theil Kohlensäure durch Wasser deplacirt wird. Man erkennt, dass alle diese Ursachen nach einer Richtung wirken, d. h. veranlassen, dass die Zusammenstellung der einzelnen Bestandtheile höher ausfallen muss, als der unmittelbar gefundene Abdampfungsrückstand.

Eine genauere Controle erhält man, wenn man den Abdampfungsrückstand mit Schwefelsäure behandelt (Seite 687) und den Rückstand der schwefelsauren Salze (das Eisen ist als Oxyd vorhanden) mit der Zahl vergleicht, welche man erhält, wenn man die Salze der Alkalien, der alkalischen Erden und des Mangans auf neutrale schwefelsaure Salze berechnet und zu ihrer Summe Eisenoxyd, Kieselsäure und Phosphorsäure (als  $\text{HO}, \text{PO}_5$ ) zuzählt. Das Ammonsalz bleibt bei der Addition weg.

#### d. Zusammenstellung.

Die Zusammenstellung macht man am besten in zweifacher Art, indem man einmal angibt, wie viel in 1000 Gewichtstheilen Wasser Theile der Bestandtheile enthalten sind, und ferner wie viel ein Pfund Wasser Bestandtheile, in Granen ausgedrückt, enthält (1 Pfund = 7680 Gran).

Die Rubriken, unter welche man die einzelnen Bestandtheile zweckmässig bringt, sind folgende:

#### A. Fixe Bestandtheile.

- a. In wägbarer Menge vorhandene;
- b. in unwägbarer Menge vorhandene;

Bei der Aufführung der kohlensauren Salze kann man mit Recht zweifelhaft sein, ob man sie als neutrale Verbindungen berechnen und die mehr vorhandene Kohlensäure theils als halbgebundene (mit Carbonaten zu Bicarbonaten vereinigte), theils als freie aufführen, oder ob man sie geradezu als Bicarbonate berechnen soll, in welchem Falle der Ueberschuss an Kohlensäure als freie zu bezeichnen ist. Man wählt bald den einen, bald den anderen Weg der Darstellung, am häufigsten aber den ersteren. Ich pflege bei den von mir ausgeführten Mineralwasseranalysen die Zusammenstellung sowohl nach der einen als nach der anderen Art zu geben, um die Vergleichung der Resultate mit denen ähnlicher Quellen zu erleichtern.

Die Kohlensäure (überhaupt die Gasarten) pflegt man ausserdem auch auf Volumina (bei der ersten Zusammenstellung Cubikcentimeter, bei der zweiten Cubikzolle [1 Pfund Wasser = 32 Cubikzoll]) zu berechnen, und zwar legt man dabei die Temperatur der Quelle zu Grund.

Als ähnlich ausgeführte Beispiele der Berechnung und Controlirung der Resultate führe ich an:

1. Analyse des Kochbrunnens zu Wiesbaden (salinische Therme).
2. Analyse der Mineralquellen zu Ems (alkalische Thermen).
3. Analyse der Quellen zu Schlangenbad (Thermen mit äusserst geringem Gehalte an gelösten Bestandtheilen).
4. Analyse der Mineralquellen zu Langenschwalbach (kohlensäurereiche alkalische Eisenquellen).
5. Analyse der Schwefelquelle zu Weilbach (kaltes Schwefelwasserstoffwasser).
6. Analyse der Mineralquelle zu Geilnau (alkalischer, eisenhaltiger, sehr kohlensäurereicher Säuerling).
7. Analyse der neuen Natronquelle zu Weilbach (alkalische, lithionreiche Quelle).

Alle diese Abhandlungen finden sich sowohl in einem besonderen bei C. W. Kreidel in Wiesbaden 1850 bis 1857 in einzelnen Heften erschienenen Werkchen „Chemische Untersuchung der wichtigsten Mineralwasser des Herzogthums Nassau, von Prof. Dr. R. Fresenius“, als auch in den Jahrbüchern des nassauischen naturhistorischen Vereins, Band 6 bis 12. Nro. 4 bis 6 finden sich auch in dem Journal für praktische Chemie, Bd. 64. 70. 72.

In den unter 1. und 2. angeführten Abhandlungen finden sich auch die Methoden genau beschrieben, nach welchen die schlammigen Ocker- und festen Sinterabsätze dieser Quellen untersucht worden sind.

Die von mir ausgeführten Analysen der Homburger Mineralquellen (kohlensäurereiche, eisenhaltige, stark salinische Wasser) sind ebenfalls in einzelnen Heftchen bei C. W. Kreidel in Wiesbaden, die der Mineralquellen zu Wildungen (kohlensäurereiche, mehr oder weniger alkalische, eisenhaltige, sehr viel doppelt-kohlensaure alkalische Erden enthaltende Quellen) bei Mittler in Arolsen erschienen.

## II.

Analysen solcher technischen Producte  
und Mineralien, welche besonders häufig  
Gegenstand chemischer Untersuchung  
werden, einschliesslich ihrer blossen  
Prüfung auf Gehalt und Handels-  
werth.

1. Bestimmung des Gehaltes an freier Säure (Acidi-  
metrie).

A. Ermittlung aus dem specifischen Gewichte.

§. 214.

Da man durch Versuche und auf sie gegründete Tabellen die Beziehungen zwischen dem Gehalt und dem specifischen Gewichte der Säuren, beziehungsweise ihrer wässerigen Lösungen, kennt, so genügt die Bestimmung des specifischen Gewichts derselben häufig zur Ermittlung ihres Gehaltes. Man hat hierbei nur zu beachten, dass die zu prüfenden Säuren frei, oder wenigstens fast ganz frei sein müssen von anderweitigen gelösten Substanzen. Da nun die meisten Säuren flüchtig sind (Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, Essigsäure), so stellt man sich gegen Irrthümer in der Art sicher, dass man prüft, ob eine Probe, in einer kleinen Platin- oder Porzellanschale verdampft, einen fixen Rückstand lässt, oder nicht.

Die Prüfung des specifischen Gewichtes führt man entweder durch Abwägen gleicher Volumina Wasser und Säure (Seite 683 und 686) oder mittelst guter Aräometer aus. Man achte darauf, dass die Bestimmungen bei den Temperaturen ausgeführt werden, auf welche sich die Tabellen beziehen.

Nachstehende Tabellen belehren über die Relationen zwischen specifischem Gewicht und Gehalt bei Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, Weinsäure und Essigsäure.

## I. T a b e l l e

über das specifische Gewicht der Schwefelsäure bei verschiedenem Gehalte an Säurehydrat, von Bineau, berechnet von Otto für die Temperatur von 15°C.

Säurehydrat.	Specif. Gew.	Wasserfreie Säure.	Säurehydrat.	Specif. Gew.	Wasserfreie Säure.
100	1,8426	81,63	50	1,398	40,81
99	1,842	80,81	49	1,3886	40,00
98	1,8406	80,00	48	1,379	39,18
97	1,840	79,18	47	1,370	38,36
96	1,8384	78,36	46	1,361	37,55
95	1,8376	77,55	45	1,351	36,73
94	1,8356	76,73	44	1,342	35,82
93	1,834	75,91	43	1,333	35,10
92	1,831	75,10	42	1,324	34,28
91	1,827	74,28	41	1,315	33,47
90	1,822	73,47	40	1,306	32,65
89	1,816	72,65	39	1,2976	31,83
88	1,809	71,83	38	1,289	31,02
87	1,802	71,02	37	1,281	30,20
86	1,794	70,10	36	1,272	29,38
85	1,786	69,38	35	1,264	28,57
84	1,777	68,57	34	1,256	27,75
83	1,767	67,75	33	1,2476	26,94
82	1,756	66,94	32	1,239	26,12
81	1,745	66,12	31	1,231	25,30
80	1,734	65,30	30	1,223	24,49
79	1,722	64,48	29	1,215	23,67
78	1,710	63,67	28	1,2066	22,85
77	1,698	62,85	27	1,198	22,03
76	1,686	62,04	26	1,190	21,22
75	1,675	61,22	25	1,182	20,40
74	1,663	60,40	24	1,174	19,58
73	1,651	59,59	23	1,167	18,77
72	1,639	58,77	22	1,159	17,95
71	1,637	57,95	21	1,1516	17,14
70	1,615	57,14	20	1,144	16,32
69	1,604	56,32	19	1,136	15,51
68	1,592	55,59	18	1,129	14,69
67	1,580	54,69	17	1,121	13,87
66	1,578	53,87	16	1,1136	13,06
65	1,557	53,05	15	1,106	12,24
64	1,545	52,24	14	1,098	11,42
63	1,534	51,42	13	1,091	10,61
62	1,523	50,61	12	1,083	9,79
61	1,512	49,79	11	1,0756	8,98
60	1,501	48,98	10	1,068	8,16
59	1,490	48,16	9	1,061	7,34
58	1,480	47,34	8	1,0536	6,53
57	1,469	46,53	7	1,0464	5,71
56	1,4586	45,71	6	1,039	4,89
55	1,448	44,89	5	1,032	4,08
54	1,438	44,07	4	1,0256	3,26
53	1,428	43,26	3	1,019	2,445
52	1,418	42,45	2	1,013	1,63
51	1,408	41,63	1	1,0064	0,816

## II. T a b e l l e

über das specifische Gewicht der wässerigen Salzsäure bei verschiedenem  
Gehalte an Chlorwasserstoff, von Ure. Temperatur 15°C.

Specif. Gew.	Salzsäure- Gas.	Specif. Gew.	Salzsäure- Gas.
1,2000	40,777	1,1000	20,388
1,1982	40,369	1,0980	19,980
1,1964	39,961	1,0960	19,572
1,1946	39,554	1,0939	19,165
1,1928	39,146	1,0919	18,757
1,1910	38,738	1,0899	18,349
1,1893	38,330	1,0879	17,941
1,1875	37,923	1,0859	17,534
1,1857	37,516	1,0838	17,126
1,1846	37,108	1,0818	16,718
1,1822	36,700	1,0798	16,310
1,1802	36,292	1,0778	15,902
1,1782	35,884	1,0758	15,494
1,1762	35,476	1,0738	15,087
1,1741	35,068	1,0718	14,679
1,1721	34,660	1,0697	14,271
1,1701	34,252	1,0677	13,863
1,1681	33,845	1,0657	13,456
1,1661	33,437	1,0637	13,049
1,1641	33,029	1,0617	12,641
1,1620	32,621	1,0597	12,233
1,1599	32,213	1,0577	11,825
1,1578	31,805	1,0557	11,418
1,1557	31,398	1,0537	11,010
1,1537	30,990	1,0517	10,602
1,1515	30,582	1,0497	10,194
1,1494	30,174	1,0477	9,786
1,1473	29,767	1,0457	9,379
1,1452	29,359	1,0437	8,971
1,1431	28,951	1,0417	8,563
1,1410	28,544	1,0397	8,155
1,1389	28,136	1,0377	7,747
1,1369	27,728	1,0357	7,340
1,1349	27,321	1,0337	6,932
1,1328	26,913	1,0318	6,524
1,1308	26,505	1,0298	6,116
1,1287	26,098	1,0279	5,709
1,1267	25,690	1,0259	5,301
1,1247	25,282	1,0239	4,893
1,1226	24,874	1,0220	4,486
1,1206	24,466	1,0200	4,078
1,1185	24,058	1,0180	3,670
1,1164	23,650	1,0160	3,262
1,1143	23,242	1,0140	2,854
1,1123	22,834	1,0120	2,447
1,1102	22,426	1,0100	2,039
1,1082	22,019	1,0080	1,631
1,1061	21,611	1,0060	1,124
1,1041	21,203	1,0040	0,816
1,1020	20,796	1,0020	0,408

## III. T a b e l l e

über das specifische Gewicht der wasserhaltigen Salpetersäure bei verschiedenem Gehalte an wasserfreier Säure, von Ure. Temperatur 15° C.

Specifisches Gewicht.	Säureprocente.						
1,500	79,7	1,419	59,8	1,295	39,8	1,140	19,9
1,498	78,9	1,415	59,0	1,289	39,0	1,134	19,1
1,496	78,1	1,411	58,2	1,283	38,3	1,129	18,3
1,494	77,3	1,406	57,4	1,276	37,5	1,123	17,5
1,491	76,5	1,402	56,6	1,270	36,7	1,117	16,7
1,488	75,7	1,398	55,8	1,264	35,9	1,111	15,9
1,485	74,9	1,394	55,0	1,258	35,1	1,105	15,1
1,482	74,1	1,388	54,2	1,252	34,3	1,099	14,3
1,479	73,3	1,383	53,4	1,246	33,5	1,093	13,5
1,476	72,5	1,378	52,6	1,240	32,7	1,088	12,7
1,473	71,7	1,373	51,8	1,234	31,9	1,082	11,9
1,470	70,9	1,368	51,1	1,228	31,1	1,076	11,2
1,467	70,1	1,363	50,2	1,221	30,3	1,071	10,4
1,464	69,3	1,358	49,4	1,215	29,5	1,065	9,6
1,460	68,5	1,353	48,6	1,208	28,7	1,059	8,8
1,457	67,7	1,348	47,9	1,202	27,9	1,054	8,0
1,453	66,9	1,343	47,0	1,196	27,1	1,048	7,2
1,450	66,1	1,338	46,2	1,189	26,3	1,043	6,4
1,446	65,3	1,332	45,4	1,183	25,5	1,037	5,6
1,442	64,5	1,327	44,6	1,177	24,7	1,032	4,8
1,439	63,8	1,322	43,8	1,171	23,9	1,027	4,0
1,435	63,0	1,316	43,0	1,165	23,1	1,021	3,2
1,431	62,2	1,311	42,2	1,159	22,3	1,016	2,4
1,427	61,4	1,306	41,4	1,153	21,5	1,011	1,6
1,423	60,6	1,300	40,4	1,146	20,7	1,005	0,8

## IV. T a b e l l e

über das specifische Gewicht der wässrigen Weinsäurelösung bei verschiedenem Gehalte an krystallisirter Säure, von Osann.

Specif. Gewicht.	Procente krystallisirter Säure.
1,274 . . . . .	51,42
1,208 . . . . .	40,00
1,174 . . . . .	34,24
1,155 . . . . .	30,76
1,122 . . . . .	25,00
1,109 . . . . .	22,27
1,068 . . . . .	14,28
1,023 . . . . .	5,00
1,008 . . . . .	1,63

V. T a b e l l e  
über das specifische Gewicht der wasserhaltigen Essigsäure bei verschiedenem Gehalte an Essigsäurehydrat, nach Mohr.

Proc.	sp. Gew.								
100	1,0635	80	1,0735	60	1,067	40	1,051	20	1,027
99	1,0655	79	1,0735	59	1,066	39	1,050	19	1,026
98	1,0670	78	1,0732	58	1,066	38	1,049	18	1,025
97	1,0680	77	1,0732	57	1,065	37	1,048	17	1,024
96	1,0690	76	1,0730	56	1,064	36	1,047	16	1,023
95	1,0700	75	1,0720	55	1,064	35	1,046	15	1,022
94	1,0706	74	1,0720	54	1,063	34	1,045	14	1,020
93	1,0708	73	1,0720	53	1,063	33	1,044	13	1,018
92	1,0716	72	1,0710	52	1,062	32	1,042	12	1,017
91	1,0721	71	1,0710	51	1,061	31	1,041	11	1,016
90	1,0730	70	1,0700	50	1,060	30	1,040	10	1,015
89	1,0730	69	1,0700	49	1,059	29	1,039	9	1,013
88	1,0730	68	1,0700	48	1,058	28	1,038	8	1,012
87	1,0730	67	1,0690	47	1,056	27	1,036	7	1,010
86	1,0730	66	1,0690	46	1,055	26	1,035	6	1,008
85	1,0730	65	1,0680	45	1,055	25	1,034	5	1,007
84	1,0730	64	1,0680	44	1,054	24	1,033	4	1,005
83	1,0730	63	1,0680	43	1,053	23	1,032	3	1,004
82	1,0730	62	1,0670	42	1,052	22	1,031	2	1,002
81	1,0732	61	1,0670	41	1,051	21	1,029	1	1,001

In allen den Fällen, in welchen die Bestimmung des specifischen Gewichtes nicht zum Ziele führt, oder in denen es auf besondere Genauigkeit ankommt, wählt man eine der beiden folgenden Verfahrensweisen, und zwar gewöhnlich die erstere.

B. Ermittlung durch Sättigung der freien Säure mit einer alkalischen Flüssigkeit von bekanntem Gehalte\*).

§. 215.

Um diese Methode anzuwenden, bedarf man:

α. einer Säurelösung von bekanntem Gehalt,

β. einer alkalischen Flüssigkeit von bekanntem Wirkungswerth

\*) Nicholson u. Price (Chem. Gaz. 1856, p. 30) haben die gewöhnliche Methode der Acidimetrie für ungeeignet erklärt zur Bestimmung freier Essigsäure, weil das neutrale essigsäure Natron alkalisch reagire; Otto (Annal. d. Chem. u. Pharm. 102, p. 69) hat aber gezeigt, dass der hieraus hervorgehende Fehler so unbedeutend ist, dass er getrost vernachlässigt werden kann.

## aa. Darstellung der Lösungen.

α. Den Säuren gibt man eine derartige Verdünnung, dass 1000 CC. genau die Aequivalentzahl der Säure ( $H = 1$ ) in Grammen enthalten, also 40 Schwefelsäure, 36,46 Salzsäure, 36 Oxalsäure etc. — Säuren von diesem Gehalte nennen wir Normalsäuren; gleiche Volumina derselben haben den Alkalien gegenüber gleichen Wirkungswerth. In der Regel bedient man sich der Normal-Schwefelsäure, der Normal-Salzsäure oder auch, nach Mohr's Vorschlag, der Normal-Oxalsäure.

Darstellung der Normal-Schwefelsäure. Man mischt in einem grossen Kolben 1020 CC. Wasser mit 60 Grm. concentrirter englischer Schwefelsäure innig, lässt erkalten, misst (am besten mittelst der Quetschhahnbürette) 2 Mal je 20 CC. davon und bestimmt die Schwefelsäure durch Fällen mit Chlorbaryum (§. 132. I. 1.). Stimmen beide Versuche gut überein, so nimmt man das Mittel und verdünnt danach die Schwefelsäure so, dass 1000 CC. genau 40 Grm. wasserfreie Schwefelsäure enthalten. Setzen wir den Fall, wir hätten gefunden, dass 20 CC. 0,840 Schwefelsäure enthalten, so enthalten 1000 CC. 42 Grm. Es müssen demnach nach dem Ansatz  $40 : 1000 = 42 : x$  aus je 1000 CC. unserer Flüssigkeit durch Zusatz von Wasser 1050 CC. gemacht werden. Es geschieht dies einfach und genau also: Man füllt den 1 Liter fassenden Messkolben bis an die Marke mit der Säure, giesst sie vorsichtig in die etwas grössere, zum Aufbewahren bestimmte Flasche, bringt dann 50 CC. Wasser, welche mit der Pipette abgemessen worden sind, in den Kolben, schwenkt gut um, giesst in die Flasche, schüttelt, giesst nun nochmals etwa die Hälfte der Flüssigkeit in den Kolben zurück, spült um, bringt wieder in die Flasche, mischt und bewahrt auf. Vor neuem Gebrauche ist die Flasche zu schütteln, weil in der halbleeren Wasser verdunstet, welches sich an den Wandungen verdichtet und beim Ausgiessen mit der ersten Portion gemischt ausfliesst, wodurch diese schwächer, die zurückbleibende etwas stärker wird.

Darstellung der Normal-Salzsäure. Man mischt in einer Flasche 900 CC. Wasser mit 180 CC. gewöhnlicher reiner Salzsäure von 1,12 specif. Gew. = 24 Proc. Chlorwasserstoff, misst 2 Mal je 10 oder je 20 CC. mit der Quetschhahnbürette genau ab und bestimmt darin den Gehalt an Salzsäure nach §. 141. I. a. Stimmen die beiden Versuche genügend überein, so nimmt man das Mittel beider und berechnet daraus, wieviel Wasser man zu 1000 CC. der noch etwas zu starken Salzsäure setzen muss, um ihr die Normalstärke zu geben. Gesetzt, wir hätten gefunden, dass 20 CC. 0,810 Grm. HCl enthalten, so enthalten 1000 CC. 40,5 Grm., folglich müssen wir nach dem Ansatz  $36,46 : 1000 = 40,5 : x$   $x = 1110,8$  1000 CC. der zu starken Säure mit 110,8 CC. Wasser zu 1110,8 CC. verdünnen. Das Vermischen und Aufbewahren geschieht in der bei Normal-Schwefelsäure besprochenen Art.

Darstellung der Normal-Oxalsäure. Die wesentlichste Bedingung zu ihrer Herstellung ist eine vollkommen reine, von saurem oxalsauren Kali freie Oxalsäure. Nach den Mittheilungen von Reischauer\*) genügt die von Fr. Mohr angegebene Reinigungsmethode (Seite 111) nicht, wenn die Oxalsäure kalihaltig ist. Am besten bedient man sich einer durch Oxydation von Zucker oder Stärkemehl mittelst reiner Salpetersäure dargestellten und wiederholt umkrystallisirten Säure. Eine Probe derselben darf in einer Platinschale geglüht keinen Rückstand lassen. Man wendet die Oxalsäure entweder mit ihrem Krystallwasser, somit als  $\text{HO}, \text{C}_2 \text{O}_3 + 2 \text{aq.}$  an (Seite 111), oder man trocknet sie nach O. L. Erdmann's Vorschlag bei  $100^\circ \text{C.}$  und führt sie hierdurch in von Krystallwasser freies Hydrat ( $\text{HO}, \text{C}_2 \text{O}_3$ ) über, welches Verfahren zwar nicht ganz so bequem, aber jedenfalls, wenn man das Trocknen bis zu constant bleibendem Gewichte fortsetzt, sicherer ist. Im ersten Falle wägt man genau 63, im letzten 45 Grm. ab, schüttet sie in einen Literkolben, fügt Wasser zu, löst durch Umschütteln, verdünnt die auf mittlere Temperatur gebrachte Flüssigkeit genau bis zur Marke, schüttelt um und bewahrt die Lösung gegen directes Sonnenlicht geschützt\*\*) zum Gebrauche auf. Vor jedesmaligem Gebrauche ist die Flasche aus dem zuvor angegebenen Grunde umzuschütteln.

Im Principe ist diese Methode der Darstellung einer Normalsäure offenbar die einfachste, in Betreff der Ausführung aber bietet sie bezüglich der Reindarstellung und des Trocknens Schwierigkeiten, die ich höher anschlage als die geringe Arbeit, welche die Darstellung der Normal-Salzsäure erheischt.

β. Als Alkalilösung benutzt man eine Natronlauge, von der 1 Volumen genau hinreicht, 1 Volumen Normalsäure zu neutralisiren und zwar so, dass beim Mischen beider der letzte Tropfen der Natronlauge die durch Lackmus schwach rothe Lösung blau färbt. Eine Natronlauge von solcher Stärke heisst Normal-Natronlauge, 1000 CC. derselben sättigen 1 Aeq. einer jeden einbasischen Säure ( $\text{H} = 1$ ), ausgedrückt in Grammen.

Um Normal-Natronlauge darzustellen, verdünnt man frisch bereitete, in einem verschlossenen Gefässe völlig klar abgesetzte, kohlenstofffreie Natronlauge bis zu einem specif. Gewichte von etwa 1,05, welches einem Gehalte von 3,6 Proc. Natron entspricht.

Will man die Anwendung des Aräometers vermeiden, so verdünnt man auf Grundlage eines rohen Vorversuches die Natronlauge so, dass man zur Sättigung von 10 CC. Normalsäure etwa 9 bis 9,5 CC. Lauge gebraucht. — Gilt es fertige, etwas kohlenstoffhaltige Natronlauge von Kohlenstoff zu befreien, so verdünnt man dieselbe in angegebener Weise, erhitzt sie zum Sieden, trägt etwas Kalkmilch ein, füllt nach

\*) Dingler's polyt. Journ. 167. 47; Zeitschrift f. analyt. Chem. 2. 426.

\*\*) Wittstein, Zeitschrift f. analyt. Chem. 2. 496.

einigem Abkühlen in einen Kolben und lässt darin absitzen. Den Kolben verschliesst man mit einem Stopfen, in dessen Durchbohrung ein Natronkalk enthaltendes Kugelröhrchen gepasst ist (siehe unten). Nach völligem Absitzen zieht man die klare Lösung mittelst eines Hebers in eine andere Flasche ab. Ist man auf die eine oder andere Art im Besitze einer klaren, kohlenstofffreien, etwas zu starken Lauge, so misst man 30 CC. Normalsäure ab, bringt sie in ein Becherglas, färbt mit etwas Lackmustrinctur\*) schwach roth und lässt nun von der Natronlauge aus einer Quetschhahnbürette so lange zufließen, bis die Flüssigkeit eben blau geworden ist, und bis dieselbe somit rothes wie blaues Lackmuspapier ganz unverändert lässt. Man verdünnt alsdann die noch etwas zu concentrirte Natronlösung so, dass genau 30 CC. erforderlich sind, um 30 CC. der Säure zu sättigen. Hätte man also 27 CC. Natronlösung gebraucht, so würden zu je 27 CC. der Lauge noch 3 CC. Wasser, somit zu 1 Liter der Lauge 111,1 CC. Wasser zu setzen sein. Die Art, wie diese Verdünnung am besten zu bewerkstelligen ist, habe ich bereits bei der Bereitung der Normal-Schwefelsäure angeführt. Die Flasche, in welcher die fertige Natronlösung aufbewahrt werden soll, verschliesst man — nach Mohr's Vorschlag

Fig. 167.



— durch einen Stopfen, in welchen eine kleine Kugelröhre, von der Gestalt der Chlorcalciumröhren, eingesteckt ist. Dieselbe ist mit einem feingeriebenen Gemenge von Glaubersalz und Aetzkalk oder mit Natronkalk gefüllt und nach aussen mit einem dünnen offenen Röhrchen versehen (Fig. 167). — Ausser der Normal-Natronlauge kann man sich sogleich noch eine 5 Mal und eine 10 Mal so verdünnte darstellen. Diese Verdünnungen geschehen am besten in der Art, dass man — um z. B. die letzte zu erhalten — in einen Messkolben, der genau 500 CC. fasst, 50 CC. der concentrirteren Natronlauge, die mittelst einer Pipette abgemessen worden sind, bringt, dann den Kolben, unter jeweiligem Umschwenken, genau bis an die Marke mit Wasser füllt und nunmehr durch Schütteln innig mischt.

\*) Da die Lackmustrinctur oft so alkalisch ist, dass eine merkliche Menge Säure nöthig ist, um sie zu röthen, so muss man nöthigenfalls den zu bedeutenden Alkaliüberschuss durch etwas Säure abstumpfen, so dass sie mit Wasser verdünnt eine violette Flüssigkeit liefert, die durch eine Spur Säure roth, durch ein Minimum Alkali blau wird (§. 65, 2.).

bb. Prüfung der fertigen Probesäure und Probelaugung auf ihre Richtigkeit.

Obgleich die nach angegebener Art bereiteten Probesäuren sowie die Probelaugung richtig sein müssen, wenn man genau gearbeitet hat, so gewährt es doch eine grosse Beruhigung, wenn man sich vor ihrer Anwendung von ihrer Richtigkeit überzeugt. Man beginnt damit, durch einen neuen Versuch festzustellen, dass zur Sättigung eines Volums Probesäure wirklich ein Volum Probelaugung erforderlich ist. Sodann wägt man zwei Portionen chemisch reines, durch gelindes Glühen vollkommen entwässertes kohlen-saures Natron ab. Es ist am besten, das entwässerte in ein trocknes zu verschliessendes Röhrchen zu bringen, dieses zu wägen, eine geeignete Menge auszuschütten, wieder zu wägen u. s. w. Die so ihrem Gewichte nach genau bekannten Proben, welche 1 bis 1,5 Grm. betragen mögen, bringt man in Kochflaschen von 300 bis 400 CC. Inhalt, löst sie in 100 bis 150 CC. Wasser, erwärmt, färbt mit Lackmustinctur schwach blau und fügt aus der auf den Nullpunkt eingestellten Bürette Normal-säure in kleinen Portionen und unter Umschwenken zu, bis die Flüssigkeit röthlich-violett geworden. Man erhitzt nunmehr zum gelinden Sieden und erhält eine Zeit lang darin. Die Flüssigkeit wird hierbei in dem Maasse als die freie Kohlensäure entweicht wieder blau. Man lässt nun weitere Säure zufließen bis deutlich zwiebelroth, kocht einige Minuten und fügt alsdann aus einer ebenfalls zum Nullpunkt gefüllten zweiten Bürette Lauge zu, bis die Flüssigkeit eben blau erscheint. Nach einigen Minuten liest man den Flüssigkeitsstand in beiden Büretten ab, zieht die verbrauchte Natronlauge von der verwandten Säure ab und erfährt so genau die Menge Säure, welche dem abgewogenen kohlen-sauren Natron entspricht. Berechnet man nun nach dem Ansatz:

$1000 : 53 \text{ (Aeq. des NaO, CO}_2\text{)} = \text{die verbrauchten CC. Säure} : x$   
die der verwandten Säure entsprechende Menge kohlen-saures Natron, so muss dessen Menge mit der abgewogenen übereinstimmen. Differenzen von 1 bis 3 Milligramm liegen in den zulässigen Fehlergrenzen. — Dem ersten Versuche lässt man zweckmässig den zweiten folgen.

Statt des kohlen-sauren Natrons kann man sich zur Prüfung der Normalsalzsäure auch sehr gut reinen Kalkspathes bedienen. Man zerreibt denselben, trocknet ihn bei  $100^{\circ}\text{C.}$  und wägt zwei Mal 1 bis 1,5 Grm. ab. Man lässt nun zu der Probe, welche man mit etwas Wasser übergossen hat, aus der bis zum Nullpunkt gefüllten Bürette Salzsäure fließen, bis der Kalkspath sich vollständig gelöst hat. Man kann die Lösung durch gelindes Erwärmen unterstützen, jede stärkere Erhitzung aber ist jetzt noch zu vermeiden, da sonst aus der Salzsäure in nicht ganz geringem Ueberschusse enthaltenden Flüssigkeit Chlorwasserstoff entweichen könnte. Nach beendigter Lösung fügt man etwas Lackmustinctur zu, so dass die Flüssigkeit schwach roth erscheint, und lässt aus der bis zum Nullpunkte gefüllten

Bür  
ge  
lens  
und  
Nat  
eber

sigh  
auch  
star  
dün  
zu s  
ring  
Lau  
die  
19  
wer  
spre

1,58  
kohl

bele  
tron  
über  
100  
zu 1

eine  
 $\frac{1}{5}$  A  
Aus  
steht  
eine  
man  
keit

wäg  
misch  
klein  
4,5  
25 C  
hydr

Bürette Natronlauge zufließen, bis die Flüssigkeit nur noch einen ganz geringen Ueberschuss an freier Säure enthält. Jetzt treibt man die Kohlensäure durch ein mehrere Minuten fortzusetzendes gelindes Sieden aus und fügt schliesslich noch Natronlauge zu, bis eben blau. Nachdem die Natronlauge von der Säure abgezogen, schreitet man zur Berechnung nach eben beschriebener Art.

Anstatt solche Versuche zur Controle der Richtigkeit der Probeflüssigkeiten zu benutzen, kann man sie, wie dies mehrfach vorgeschlagen, auch zur ursprünglichen Feststellung des Säuregehaltes einer etwas zu starken Säure benutzen, um daraufhin die Säuren zu Normalsäure zu verdünnen. In dem Falle ermittelt man anfangs nur die Beziehung zwischen zu starker Säure und zu starker Lauge, kann aber, wenn man eine geringe Rechnung nicht scheut, anfangs darauf verzichten, die zu starke Lauge der zu starken Säure gleichwerthig zu machen. Ein Beispiel wird die Sache klar machen. 20 CC. der noch zu starken Säure erfordern 19 CC. der noch zu starken Lauge. Zu 1,5 Grm. kohlen-saurem Natron werden gesetzt 29 CC. Säure und 1,5 CC. Natronlauge. Letztere entsprechen nach dem Ansatz

$$19 : 20 = 1,5 : x$$

1,58 CC. Säure, folglich haben  $29 - 1,58 = 27,42$  CC. Säure 1,5 Grm. kohlen-saures Natron gesättigt. Der Ansatz

$$1,5 : 27,42 = 53 (\text{Aeq. des NaO, CO}_2) : x \cdot x = 968,8$$

belehrt uns nun, dass 968,8 CC. unserer Säure 1 Aeq. kohlen-saures Natron sättigen. Da aber bei Normalsäure 1000 CC. diese Wirkung ausüben sollen, so müssen wir 968,8 CC. durch Zusatz von 31,2 Wasser auf 1000 CC. verdünnen, oder wir müssen, und dies ist leichter ausführbar, zu 1000 CC. der zu starken Säure noch 32,2 CC. Wasser fügen.

#### cc. Ausführung der Untersuchung.

Da 1000 CC. von der Normal-Natronlauge einem Aequivalentgewicht einer jeden Säure, ausgedrückt in Grammen — von der Fünftellösung  $\frac{1}{5}$  Aeq., von der Zehntellösung  $\frac{1}{10}$  Aeq. entsprechen —, so ist in Betreff der Ausführung kaum mehr etwas hinzuzufügen, indem es sich von selbst versteht, dass man je nach der Menge der abzustumpfenden Säure bald die eine, bald die andere der alkalischen Flüssigkeiten wählt, so zwar, dass man zur Sättigung der abgewogenen oder abgemessenen sauren Flüssigkeit etwa 15 bis 30 CC. gebraucht.

Bei wissenschaftlichen Untersuchungen empfehle ich das genaue Abwägen unbestimmter Mengen der sauren Flüssigkeit, da dies auf den chemischen Wagen weit besser geschehen kann, und weil man dabei eine kleine Rechnung nicht zu scheuen braucht. Gesetzt z. B., man habe 4,5 Grm. einer wässerigen Essigsäure abgewogen und zu deren Sättigung 25 CC. Normal-Natronlösung verbraucht, wie viel Procente Essigsäurehydrat sind in der geprüften Essigsäure enthalten. Die Gleichung

$$1000 : 60 (\text{Aeq. von C}_4\text{H}_4\text{O}_4) = 25 : x \cdot x = 1,5$$

gibt an, dass in der abgewogenen Essigsäure 1,5 Grm. Hydrat enthalten sind, und die weitere

$$4,5 : 1,5 = 100 : x \quad x = 33,33 \dots$$

liefert die Procente. — Statt dieser beiden Ansätze kann man auch den folgenden machen.

Zu 4,5 Grm. Essigsäure sind 25 CC. Natronlauge verbraucht worden, wie viel würden verbraucht worden sein, wenn man 6 Grm. (das ist das Gewicht von  $\frac{1}{10}$  Aeq. Essigsäurehydrat) abgewogen hätte.  $x = 33,3$ . Man erkennt, dass in diesem Falle die als  $x$  gefundenen CC. unmittelbar die Procente des Essigsäurehydrates angeben und zwar einfach deshalb, weil 100 CC. Normal-Natronlauge  $\frac{1}{10}$  Aeq. reinem, d. h. hundertprocentigem Essigsäurehydrat entsprechen.

Bei technischen Untersuchungen ist es bequemer, wenn man ohne weitere Rechnung aus den verbrauchten ganzen oder halben Cubikcentimetern der Normal-Natronlauge ohne alle Rechnung den Procentgehalt der untersuchten Säuren ersehen kann. Um dies zu erreichen, wägt man einfach — wenn die ganzen Cubikcentimeter den Procenten entsprechen sollen — die Zehnteläquivalente ( $H = 1$ ), wenn dagegen die halben Cubikcentimeter den Procenten entsprechen sollen, die Zwanzigsteläquivalente, ausgedrückt in Grammen, ab. Je nachdem man die Gehalte an wasserfreien Säuren oder Säurehydraten finden will, hat man natürlicherweise die Äquivalente jener oder dieser zu nehmen.

Die Mengen, um die es sich somit bei den gewöhnlicheren Säuren handelt, sind folgende:

	$\frac{1}{10}$ Aeq. in Grm.	$\frac{1}{20}$ Aeq. in Grm.
Schwefelsäure . . . . .	4,0	2,00
Schwefelsäurehydrat . . . . .	4,9	2,45
Salpetersäure . . . . .	5,4	2,70
Salpetersäurehydrat . . . . .	6,3	3,15
Salzsäure . . . . .	3,646	1,823
Oxalsäure . . . . .	3,6	1,80
Oxalsäure, krystallisirte . . . . .	6,3	3,15
Essigsäure . . . . .	5,1	2,55
Essigsäurehydrat . . . . .	6,0	3,00
Weinsteinsäure . . . . .	6,6	3,30
Weinsteinsäurehydrat . . . . .	7,5	3,75

Da aber das Abwägen bestimmter kleiner Mengen weniger genau ist, so wägt man besser die halben Äquivalente (also 20 Grm. Schwefelsäure, wenn man die wasserfreie Säure, 24,5 Schwefelsäure, wenn man das Schwefelsäurehydrat finden will, 18,23 Salzsäure etc.) in einem 500 CC. fassenden Messkolben ab, fügt vorsichtig Wasser zu (bei concentrirter Schwefelsäure würde man die Säure in den schon zur Hälfte mit Wasser gefüllten, tarirten Kolben einzuwägen haben), lässt, wenn nöthig, abkühlen, füllt genau mit Wasser voll bis zur Marke, schüttelt und nimmt jetzt mit

der Pipette, je nachdem man  $\frac{1}{10}$  oder  $\frac{1}{20}$  Aeq. Säure verwenden will, 100 oder 50 CC. heraus.

dd. Abweichungen in der Ausführung.

$\alpha$ . Zuweilen zieht man es vor, anstatt Normal-Natronlauge anzufertigen, Natronlauge von einigermaassen richtiger Concentration geradezu, d. h. ohne weitere Verdünnung, anzuwenden, nachdem man ihren Wirkungswerth dadurch festgestellt hat, dass man mit derselben genau abgemessene Mengen von Normal-Schwefelsäure, Normal-Salzsäure oder Normal-Oxalsäure gesättigt hat. Eine kleine Regel-de-tri-Rechnung ist alsdann nicht zu umgehen. Gesetzt 18,5 Natronlauge hätten entsprochen 10 CC. Normal-Schwefelsäure, d. h.  $\frac{1}{100}$  Aeq. oder 0,4 Grm. Schwefelsäure, so entsprechen dieselben auch den  $\frac{1}{100}$  Aeq. aller anderen Säuren, also z. B. 0,6 Essigsäurehydrat. Hat man nun zum Sättigen von 10 Grm. Essig 12 Grm. der Natronlauge gebraucht, so findet man den Gehalt desselben an Essigsäurehydrat einfach durch folgenden Ansatz:

$$18,5 : 0,6 = 12 : x \cdot x = 0,389,$$

und ausgedrückt in Procenten;

$$10 : 0,389 = 100 : x \cdot x = 3,89.$$

$\beta$ . Manchmal zieht man es vor, der Lauge einen solchen Gehalt zu geben, dass die zur Neutralisation einer bestimmten Säuremenge verwandten ganzen oder halben Cubikcentimeter unmittelbar die Procente an Säure angeben. Fügt man z. B. zu 1000 CC. Normal-Natronlauge 20 CC. Wasser, so sättigen diese 1020 CC. 51 Grm. (1 Aeq.) wasserfreie Essigsäure, 1000 CC. sättigen somit 50 Grm. — Fügt man daher zu 10 Grm. Essig (statt deren in der Regel auch 10 CC. genommen werden können, da das specifische Gewicht des Essigs von dem des Wassers kaum abweicht) von der so verdünnten Lauge bis zur Sättigung, d. h. bis die mit Lackmustinctur gefärbte Flüssigkeit eben blau wird, so geben die verbrauchten Cubikcentimeter, dividirt durch 2, direct den Procentgehalt des Essigs an wasserfreier Essigsäure an \*).

$\gamma$ . Verhindert es die Färbung einer Flüssigkeit, dass man den Eintritt der Sättigung mit Hilfe von Lackmustinctur deutlich erkennen kann, so bedient man sich des gerötheten Lackmuspapieres oder des Curcumpapieres, um den Punkt genau zu treffen, d. h. man fügt von der Lauge so lange zu, bis ein eingetauchtes Streifchen des Reagenspapieres eine schwach alkalische Reaction eben erkennen lässt. Da aber hierbei eigentlich etwas mehr Lauge verbraucht wird, als wenn man die mit Lackmustinctur gefärbte Flüssigkeit bis zum Eintreten der blauen Farbe mit Lauge versetzt hätte, so kann man bei genauen Bestimmungen eine Correction anbringen. Dieselbe hat darin zu bestehen, dass man zu einer gleichen Menge Wasser sehr behutsam soviel Natronlauge setzt, bis die Flüssigkeit

\*) Zeitschrift f. analyt. Chem. 1. 253.

auf das betreffende Reagenspapier eine ebenso starke Reaction ausübt, als man sie bei dem Versuche hat eintreten lassen. Die so verbrauchte Menge Natronlauge ist von der bei dem Versuche verwandten abzuziehen.

δ. Statt der Lackmustinctur kann man sich auch verschiedener anderer Farbstoffe bedienen, um beim Sättigen einer Säure das erste Vorwalten des Alkalis zu entdecken. Besondere Erwähnung verdient namentlich die Cochenilletinctur und die Blauholztinctur. Erstere ist zu acidimetrischen und alkalimetrischen Zwecken von C. Luckow\*), letztere von Pohl\*\*) und Wildenstein\*\*\*) empfohlen worden. Die Cochenilletinctur †) hat eine tief rubinrothe Farbe, welche bei allmählicher Verdünnung mit reinstem destillirten Wasser in Orange, dann in Gelb-orange übergeht, bei Anwesenheit der geringsten Menge freien oder kohlen-sauren Alkalis, sowie freier oder gelöster kohlen-saurer alkalischer Erden nimmt die Flüssigkeit eine carminrothe bis violett-carminrothe Färbung an. Starke Säuren stellen die gelbe Farbe wieder her. Die Cochenilletinctur bietet Vortheile, wenn auf eine oder die andere Art bei dem Bestimmen einer freien Säure Kohlensäure ins Spiel kommt, sei es, dass die Flüssigkeit an und für sich solche enthält, sei es, dass die Natronlauge allmählich Kohlensäure angezogen hat. Während nämlich ein Kohlensäuregehalt der Flüssigkeit bei Anwendung von Lackmustinctur die Entdeckung der ersten Spur vorwaltenden Alkalis erschwert, ist dies bei Cochenilletinctur, deren wirkender Farbstoff eine Säure, die Carminsäure, ist, nicht der Fall. Bei Anwesenheit von Eisensalzen, selbst von geringen Mengen, ist die Cochenilletinctur nicht zu empfehlen.

Die Blauholztinctur ††) hat eine gelbröthliche Farbe, welche beim Verdünnen mit viel Wasser fast citrongelb wird und bei Zusatz verdünnter Säuren so bleibt. Sättigt man diese mit einer Lauge, so gibt sich die erste Spur vorwaltenden Alkalis durch eine schön hochrothe Färbung der Flüssigkeit zu erkennen. Der Uebergang ist sehr charakteristisch. Sind Oxyde von Schwermetallen (Eisenoxyd, Kupferoxyd, Bleioxyd, Zinnoxyd, Antimonoxyd etc.) wenn auch nur in Spuren zugegen, so ist die Blauholztinctur nicht anwendbar.

\*) Journ. f. prakt. Chem. 84. 424. — Zeitschr. f. analyt. Chem. 1. 386.

\*\*) Journ. f. prakt. Chem. 81. 59.

\*\*\*) Zeitschrift f. analyt. Chem. 2. 3.

†) Die Bereitung der Tinctur ist folgende: Man digerirt etwa 3 Grm. gepulverte gute Cochenille mit  $\frac{1}{4}$  Liter einer Mischung aus 3 bis 4 Vol. destillirtem Wasser und 1 Vol. Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur und unter häufigem Umschütteln und filtrirt alsdann die Flüssigkeit durch schwedisches Filtrirpapier. Die Tinctur hält sich in verschlossenen Flaschen sehr gut.

††) Man theilt zur Darstellung der Blauholztinctur ein Stück Blauholz bester Sorte ohne Risse und Spalten mitten durch, entnimmt von den inneren Flächen mittelst eines Hobels recht feine Späne, kocht sie mit destillirtem Wasser aus und vermischt 1 Vol. der concentrirten Abkochung mit 1 bis 2 Vol. Weingeist. — Die Tinctur ist gegen Lichteinwirkung geschützt aufzubewahren.

ee. Anwendung des acidimetrischen Princips zur Bestimmung gebundener Säuren.

Das acidimetrische Princip lässt sich häufig auch zur Bestimmung gebundener Säure anwenden, nämlich dann, wenn sich die Basis durch Natronlauge (oder auch durch kohlenaures Natron) vollständig und rein ausfällen lässt. Auf diese Art kann man z. B. die Essigsäure in der Eisenbeize oder im Grünspan bestimmen. Man fällt mit einer gemessenen überschüssigen Menge Normal-Natronlauge (oder einer Lösung von kohlensaurem Natron von bekanntem Gehalte), kocht, filtrirt, wäscht aus, concentrirt das Filtrat, setzt Normalsäure zu bis sauer, kocht, um die Kohlensäure auszutreiben, welche die Natronlauge beim Abdampfen aufgenommen haben kann, und titrirt die mit Lackmus gefärbte Flüssigkeit mit Natronlauge bis blau. Zieht man die verbrauchte Säure von der im Ganzen verbrauchten Natronlauge ab, so resultirt die Natronlauge, welche von der in der geprüften Substanz enthaltenen Säure (der freien wie der gebundenen) neutralisirt worden ist. Hierbei ist natürlicherweise nur dann ein brauchbares Resultat zu erwarten, wenn beim Ausfällen durch Natronlauge kein basisches Salz niedergefallen ist.

Modification des gewöhnlichen acidimetrischen Verfahrens (nach Kiefer \*).

§. 216.

Anstatt freie Säure mit Natronlauge von bekanntem Wirkungswerthe zu titriren und den Punkt der Neutralität durch Lackmustinctur zu ermitteln, kann man sich auch einer ammoniakalischen Kupferoxydlösung bedienen und den Punkt der Neutralität an der Trübung erkennen, welche eintritt, sobald alle freie Säure neutralisirt ist. Die hierzu erforderliche Kupferlösung bereitet man, indem man zu einer wässrigen Kupfervitriollösung so lange Ammonflüssigkeit setzt, bis der erst entstandene Niederschlag von basischem Salze eben wieder gelöst ist. Nachdem man den Wirkungswerth dieser Lösung mittelst Normal-Schwefelsäure oder Normal-Salzsäure (nicht etwa Normal-Oxalsäure) festgestellt hat, kann man sich derselben zur Ermittlung aller stärkeren Säuren (mit Ausnahme der Oxalsäure) bedienen, vorausgesetzt dass die Flüssigkeiten klar sind. Da der die Endreaction bedingende Niederschlag von basischem Kupfersalz in dem entstehenden Ammonsalze nicht unlöslich ist, also erst entstehen kann, wenn dies damit gesättigt ist, und da dieser Zustand der Sättigung abhängig ist von dem Grade der Concentration, sowie davon, ob noch andere, und welche andere Salze, namentlich ob Am-

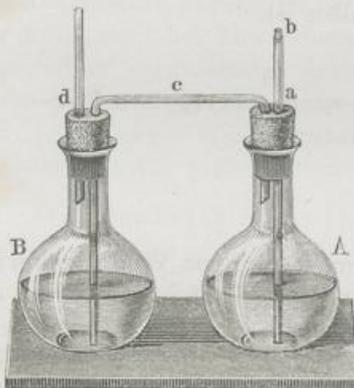
\*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 93. 386.

monsalze zugegen sind (Carey Lea\*), so entbehrt die Methode wissenschaftlicher Schärfe, bleibt aber, da diese Einflüsse keine bedeutenden Unterschiede bedingen\*\*), für technische Untersuchungen, für welche sie vorgeschlagen worden ist, vollkommen brauchbar. Von besonderem Werthe ist die Kiefer'sche Methode in den Fällen, in welchen freie Säure neben einem neutralen aber sauer reagirenden Metallsalz ermittelt werden soll, z. B. freie Schwefelsäure in Kupfervitriol- oder Zinkvitriol-Mutterlauge etc. — Es ist zweckmässig, den Wirkungswerth der ammoniakalischen Kupferlösung vor jeder Versuchsreihe neu festzustellen.

C. Ermittlung durch Wägung der durch die freie Säure aus doppelt-kohlensaurem Natron ausgetriebenen Kohlensäure.

§. 217.

Man wägt in das Kölbchen A (Fig. 168) eine beliebige Portion der zu prüfenden Säure, setzt, im Falle dieselbe concentrirt ist, Wasser zu, so dass die gesammte Flüssigkeit  $\frac{1}{3}$  des Inhaltes von A einnimmt, füllt alsdann ein kleines Glasröhrchen mit doppelt-kohlensaurem Natron oder Kali (welches zwar Chlornatrium, schwefelsaures Salz etc., nicht aber einfach-kohlensaures Alkali enthalten darf, und dessen Quantität mehr als hinlänglich sein muss, die eingewogene Säure zu sättigen) unter mässigem Eindrücken fast an, hängt dasselbe an einem Faden in das Kölbchen A, indem man den Faden zwischen den Stopfen und den Kolbenhals einklemmt,



und bringt nunmehr den Apparat (welcher im Uebrigen genau nach der auf Seite 363 gegebenen Beschreibung vorgerichtet ist) auf der Wage ins Gleichgewicht. Man lässt alsdann durch Lüften des Stopfens das Röhrchen sammt dem Faden in das Kölbchen A hinabfallen und dreht den Stopfen in demselben Augenblicke luftdicht ein. — Als bald beginnt eine rasche Kohlensäureentwicklung, welche eine Zeit lang gleichmässig bleibt, dann langsamer wird und endlich aufhört. Wenn dieser Punkt erreicht ist, stellt man das Kölbchen A in Wasser, welches so heiss ist, dass man eben noch den Finger kurze Zeit hineinhalten kann (Temp. 50° C. bis 55° C.). Sobald die dadurch neuerdings veranlasste Kohlensäureent-

\*) Chem. News. 1861. S. 195.

\*\*) Vergl. meine darüber angestellten Versuche in der Zeitschr. f. analyt. Chem. 1. 108.

wickelung nachgelassen hat, öffnet man das Wachsstöpfchen *b* auf der Röhre *a* ein wenig, nimmt das Kölbchen aus dem Wasserbad und saugt alsdann mittelst eines Kautschukschlauches an *d*, bis alle noch im Apparate befindliche Kohlensäure durch Luft ersetzt ist. Nach dem Erkalten stellt man den Apparat wiederum auf die Wage und legt Gewichte zu demselben, bis das Gleichgewicht wieder hergestellt ist. Die Summe derselben ist gleich dem Quantum der entwichenen Kohlensäure. — Für je 1 Aeq. angewandter Säure erhält man 2 Aeq. Kohlensäure, z. B.  $\text{NaO}, 2 \text{CO}_2 + \text{NO}_5 = \text{NaO}, \text{NO}_5 + 2 \text{CO}_2$ . Die Resultate sind befriedigend\*). Man wähle, wenn thunlich, die Quantität der Säure so, dass man 1 bis 2 Grm. Kohlensäure erhält. Die Methode verdient nur dann den Vorzug vor dem in B. beschriebenen Verfahren, wenn eine Flüssigkeit so gefärbt ist, dass man die Lackmus-Reaction nicht deutlich wahrnehmen kann. Anstatt die Kohlensäure aus der Gewichtsabnahme des abgebildeten Apparates zu ermitteln, kann man sie natürlich auch nach der Seite 367 e. beschriebenen Methode bestimmen.

## 2. Bestimmung des Gehaltes einer Substanz an freiem und kohlenurem Alkali (Alkalimetrie).

### A. Ermittlung des Kalis, Natrons oder Ammoniaks aus dem specifischen Gewichte ihrer Lösungen.

#### §. 218.

Hat man reine oder fast reine Lösungen von Kali- oder Natronhydrat oder von Ammoniak in Wasser, so lässt sich deren Gehalt aus dem specifischen Gewichte ersehen.

\*) Vergleiche: Neue Verfahrungsweisen zur Prüfung der Pottasche und Soda, der Aschen, der Säuren und des Braunsteins auf Gehalt und Handelswerth, von Dr. R. Fresenius und Dr. H. Will. Heidelberg bei C. F. Winter, 1843.

## I. T a b e l l e

über den Gehalt der Kalilauge an wasserfreiem Kali bei verschiedenem specifischen Gewichte.

Nach Dalton.		Nach Tünnermann (bei 15° C.).			
specif. Gew.	Kaliproc.	specif. Gew.	Kaliproc.	specif. Gew.	Kaliproc.
1,68	51,2	1,3300	28,290	1,1437	14,145
1,60	47,7	1,3131	27,158	1,1308	13,013
1,52	42,9	1,2966	26,027	1,1182	11,882
1,47	39,9	1,2803	24,895	1,1059	10,750
1,44	46,8	1,2648	23,764	1,0938	9,619
1,42	34,4	1,2493	22,632	1,0819	8,487
1,39	32,4	1,2342	21,500	1,0703	7,355
1,36	29,4	1,2268	20,935	1,0589	6,224
1,32	26,3	1,2122	19,803	1,0478	5,002
1,28	23,4	1,1979	18,671	1,0369	3,961
1,23	19,5	1,1839	17,540	1,0260	2,829
1,19	16,2	1,1702	16,408	1,0153	1,697
1,15	13,0	1,1568	15,277	1,0050	0,5658
1,11	9,5				
1,06	4,7				

## II. T a b e l l e

über den Gehalt der Natronlauge an wasserfreiem Natron bei verschiedenem specifischen Gewichte.

Nach Dalton.		Nach Tünnermann (bei 15° C.).					
spec. Gew.	Natron-proc.	sp. Gew.	Natron-proc.	sp. Gew.	Natron-proc.	sp. Gew.	Natron-proc.
2,00	77,8	1,4285	30,220	1,2982	20,550	1,1528	10,275
1,85	63,6	1,4193	29,616	1,2912	19,945	1,1428	9,670
1,72	53,8	1,4101	29,011	1,2843	19,341	1,1330	9,066
1,63	46,6	1,4011	28,407	1,2775	18,730	1,1233	8,462
1,56	41,2	1,3923	27,802	1,2708	18,132	1,1137	7,857
1,50	36,8	1,3836	27,200	1,2642	17,528	1,1042	7,253
1,47	34,0	1,3751	26,594	1,2578	16,923	1,0948	6,648
1,44	31,0	1,3668	25,989	1,2515	16,319	1,0855	6,044
1,40	29,0	1,3586	25,385	1,2453	15,714	1,0764	5,440
1,36	26,0	1,3505	24,780	1,2392	15,110	1,0675	4,835
1,32	23,0	1,3426	24,176	1,2280	14,506	1,0587	4,231
1,29	19,0	1,3349	23,572	1,2178	13,901	1,0500	3,626
1,23	16,0	1,3273	22,967	1,2058	13,297	1,0414	3,022
1,18	13,0	1,3198	22,363	1,1948	12,692	1,0330	2,418
1,12	9,0	1,3143	21,894	1,1841	12,088	1,0246	1,813
1,06	4,7	1,3125	21,758	1,1734	11,484	1,0163	1,209
		1,3053	21,154	1,1630	10,879	1,0081	0,604

## III. T a b e l l e

über den Gehalt der Ammonflüssigkeit an Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) bei verschiedenem specifischen Gewichte, nach J. Otto (Temp.  $16^\circ\text{C}$ ).

specifisches Gewicht	Procente Ammoniak	specifisches Gewicht	Procente Ammoniak	specifisches Gewicht	Procente Ammoniak
0,9517	12,000	0,9607	9,625	0,9697	7,250
0,9521	11,875	0,9612	9,500	0,9702	7,125
0,9526	11,750	0,9616	9,375	0,9707	7,000
0,9531	11,625	0,9621	9,250	0,9711	6,875
0,9536	11,500	0,9626	9,125	0,9716	6,750
0,9540	11,375	0,9631	9,000	0,9721	6,625
0,9545	11,250	0,9636	8,875	0,9726	6,500
0,9550	11,125	0,9641	8,750	0,9730	6,375
0,9555	11,000	0,9645	8,625	0,9735	6,250
0,9556	10,950	0,9650	8,500	0,9740	6,125
0,9559	10,875	0,9654	8,375	0,9745	6,000
0,9564	10,750	0,9659	8,250	0,9749	5,875
0,9569	10,625	0,9664	8,125	0,9754	5,750
0,9574	10,500	0,9669	8,000	0,9759	5,625
0,9578	10,375	0,9673	7,875	0,9764	5,500
0,9583	10,250	0,9678	7,750	0,9768	5,375
0,9588	10,125	0,9683	7,625	0,9773	5,250
0,9593	10,000	0,9688	7,500	0,9778	5,125
0,9597	9,875	0,9692	7,375	0,9783	5,000
0,9602	9,750				

B. Prüfung der Soda und Pottasche auf ihren Gehalt an kohlen-sauren und ätzenden Alkalien im Ganzen.

Die Pottasche ist, wie bekannt, ein Gemenge von kohlen-saurem Kali, — die Soda ein Gemenge von kohlen-saurem Natron mit einer Anzahl von anderen Salzen. Der Werth dieser Handelsartikel ist abhängig von ihrem Gehalte an kohlen-sauren (oder kaustischen) Alkalien; die diesen beigemischten Salze werden in der Regel nicht bezahlt. — Da nun die Quantität der letzteren eine sehr wechselnde ist, so ist es leicht ersichtlich, dass der Werth einer Pottasche oder Soda nur so festgestellt werden kann, dass man den Gehalt derselben an kohlen-saurem (respective kaustischem) Alkali ermittelt.

Ich theile in Folgendem zwei auf wesentlich verschiedener Grundlage beruhende Methoden der Alkalimetrie mit, eine maassanalytische und eine gewichtsanalytische. Beide liefern gute Resultate; die erstere ist aber, weil sie bequemer ist und rascher zum Ziele führt, weit häufiger im Gebrauche als die letztere. Handelt es sich um gesonderte Ermittlung des kaustischen und des kohlen-sauren Alkalis, so können, wie sich aus §. 222 ersehen lässt, beide Methoden combinirt werden.

## 1. Maassanalytische Methoden (Sättigungsmethoden).

Verfahren nach Descroizilles und Gay-Lussac, etwas modificirt.

## §. 219.

Das Princip dieses namentlich in den Fabriken eingeführten Verfahrens ist dasselbe, welches der in §. 215 angegebenen Methode der Acidimetrie zu Grunde liegt, nur umgekehrt, d. h. kennt man die Menge einer Säure von bekanntem Gehalte, welche erforderlich ist, um eine unbekannte Menge kaustisches oder kohlen-saures Kali oder Natron zu sättigen, so lässt sich daraus mit Leichtigkeit die Menge der Alkalien berechnen.

Zur Ausführung bedarf man nur einer titrirten Flüssigkeit, der Probeschwefelsäure.

Man bereitet dieselbe gegenwärtig fast allgemein von der Stärke, dass 50 CC. 5 Grm. reines wasserfreies kohlen-saures Natron sättigen.

Die Bereitung geschieht am einfachsten also:

a. Man vermischt 60 Grm. (annähernd gewogen) concentrirte englische Schwefelsäure mit 500 CC., oder 120 Grm. mit 1000 CC. Wasser und lässt erkalten.

b. Man wägt 5 Grm. wasserfreies reines kohlen-saures Natron genau ab, bringt es in einen Kolben, löst es in etwa 200 CC. Wasser und färbt die Lösung mit einer gemessenen Menge (1 oder 2 CC.) violetter (siehe S. 721, Anmerkung) Lackmustinctur blau.

NB. Diese Vorschrift gilt nur für diejenigen, welche nicht auf feinen chemischen Wagen wägen. Beim Gebrauche solcher, also im Allgemeinen in den chemischen Laboratorien, ist es weit besser, eine zwischen 4,5 und 5 Grm. betragende Menge kohlen-sauren Natrons im Platintiegel gelinde auszuglühen, unter dem Exsiccator erkalten zu lassen und dann den Tiegel genau zu wägen. Man schüttet jetzt den Inhalt des Tiegels in den Kolben, wägt den Tiegel zurück und erfährt so aufs Genaueste die Menge des in den Kolben gekommenen kohlen-sauren Natrons. Diese Methode wird von dem an die feine Wage gewöhnten Chemiker leichter und schneller ausgeführt als die andere, und gibt weit zuverlässigere Resultate, da das Abwägen im verschlossenen Tiegel geschieht. Sollen mehrere Portionen hinter einander abgewogen werden, so bringt man das ausgeglühte Salz noch heiss in eine zu verschliessende Proberöhre, wägt, schüttet einen entsprechenden Theil aus, wägt wieder u. s. w. — In derselben Art, wie das reine kohlen-saure Natron wird später auch die zu prüfende Pottasche oder Soda abgewogen.

c. Man füllt die 50 CC. fassende Bürette bis an den Nullpunkt mit der erkalteten verdünnten Säure und lässt zu der Natronlösung tröpfeln bis

zur S  
dop  
so be  
5 Gr

5 G  
zu 5  
theil  
nach  
ferti  
prüf

aufb  
Sie  
und  
halt  
an,  
lent

verl  
sätt  
4,4

zu  
3fa  
cen

spr

sau  
Ko  
übe

au  
Po  
ma  
Fa

zur Sättigung (siehe unten). — Diesen Versuch macht man zweckmässig doppelt. — Hat man nicht genau 5 Grm. kohlen-saures Natron abgewogen, so berechnet man aus dem gefundenen Resultate, wieviel Säure man zu 5 Grm. gebraucht haben würde.

d. Man verdünnt den Säurevorrath in der Art, dass genau 50 CC. 5 Grm. kohlen-saures Natron sättigen. Hätte man bei den Versuchen zu 5 Grm. 40 CC. Säure gebraucht, so kommen somit zu je 40 Raumtheilen noch 10 Raumtheile Wasser. Das Verdünnen geschieht am besten nach der Seite 719 angegebenen Weise. Ich empfehle dringend, die fertige verdünnte Säure nochmals in der zuvor beschriebenen Weise zu prüfen.

Die so erhaltene Probesäure wird in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt und vor jeder neuen Versuchsreihe umgeschüttelt (S. 719). Sie kann zur Prüfung der Soda, Pottasche und der Aetzalkalien dienen, und gibt in der Zahl der verbrauchten halben Cubikcentimeter den Gehalt jener an ätzendem oder kohlen-saurem Alkali unmittelbar in Procenten an, wenn man von denselben eine 5 Grm. kohlen-saurem Natron äquivalente Menge abwägt.

Diese Quantitäten ersieht man aus folgender Zusammenstellung:

50 CC. Probesäure sättigen	5,000 Grm. kohlen-saures Natron,
50 " " "	2,925 " Natron,
50 " " "	6,519 " kohlen-saures Kali,
50 " " "	4,443 " Kali.

Nimmt man demnach von einer Pottasche 6,519 Grm., so geben die verbrauchten halben Cubikcentimeter unmittelbar den Gehalt an die Säure sättigendem Alkali an, ausgedrückt in kohlen-saurem Kali, nimmt man 4,443 Grm., ausgedrückt in wasserfreiem Aetzkali etc.

Hat man an kohlen-sauren oder ätzenden Alkalien arme Substanzen zu prüfen, so nimmt man ein Multiplum obiger Zahl, z. B. das 2fache, 3fache, 10fache, und dividirt die Zahl der verbrauchten halben Cubikcentimeter alsdann durch die entsprechenden Zahlen.

In Betreff der Ausführung bleiben noch folgende Punkte zu besprechen.

#### 1. Die Bestimmung des Sättigungspunktes.

Bei kaustischen Alkalien trifft man denselben leicht, bei kohlen-sauren macht die frei werdende und die Flüssigkeit weinroth färbende Kohlensäure einige Schwierigkeit. Dieselbe lässt sich auf zwei Arten überwinden.

a. Nachdem man von der Probesäure soviel zu der kalten oder auch vorher schon erhitzten, in einem Kolben befindlichen Soda- oder Pottaschelösung gesetzt hat, dass die Farbe weinroth geworden ist, erhitzt man, unter häufigem Umschwenken, zum wallenden Kochen, wodurch die Farbe in dem Maasse wieder blauer wird, als die Kohlensäure entweicht.

Man tröpfelt nun zu der fast kochenden Flüssigkeit weitere Probesäure hinzu, stellt zuweilen nochmals auf die Lampe und trifft so den Punkt der vollendeten Sättigung, oder richtiger der eben beginnenden Uebersättigung, welcher sich durch eine ins Gelbliche ziehende rothe Farbe der Flüssigkeit zu erkennen gibt, sehr leicht und ganz genau.

b. Auch ohne Erwärmen lässt sich der Punkt treffen, jedoch nicht ganz mit derselben Genauigkeit. Es ist hierbei nothwendig, dass der Kolben nicht zu klein sei. Man schwenkt nach jedesmaligem Eintröpfeln geschickt und tüchtig um und fährt mit dem Zusatze der Probesäure gestrost fort, so lange das Roth der Flüssigkeit noch ins Violette spielt. Nähert man sich endlich dem Sättigungspunkte, so giesst man die Säure zweitropfenweise ein, macht nach jedem Zusatze mit einem eingetauchten Glasstab einen, besser nach einander zwei Flecken auf schön blaues Lackmuspapier, liest ab und schreibt die Zahl zwischen die Flecke. So fährt man fort, bis die Flecke ganz entschieden roth werden. Nun lässt man das Lackmuspapier trocken werden und betrachtet die niedrigste Zahl als die richtige, deren Flecke eben noch roth geblieben sind.

Als Regel hat man zu beachten, dass die Probesäure nach derselben Methode geprüft sein muss, nach der die Ausführung erfolgen soll. Aus diesem Grunde kann man eine nach §. 215 bereite Normal-Schwefelsäure, Normal-Salzsäure oder Normal-Oxalsäure zum unmittelbaren und directen Titiren der Alkalien nicht anwenden.

2. Bei Anwendung des Verfahrens auf Pottasche ist noch Folgendes zu beachten.

Die Pottasche enthält ausser kohlen-saurem (und ätzendem) Kali:

- a. *neutrale Salze* (z. B. schwefelsaures Kali, Chlorkalium),
- b. *alkalisch reagirende Salze*, z. B. kieselsaures, phosphorsaures Kali,
- c. *in Wasser unlösliche Bestandtheile*, namentlich kohlen-sauren, phosphorsäuren und kieselsäuren Kalk.

Die in a. genannten Salze sind ohne Einfluss auf die Resultate, nicht so die in b. und c. genannten. Die letzteren können durch Filtriren entfernt werden, die in b. angeführten aber veranlassen einen geringen nicht zu beseitigenden Fehler, wenn man sich nur die Bestimmung des kohlen-sauren und kaustischen Alkalis zur Aufgabe gesetzt hat. In Bezug auf die Werthbestimmung der Pottasche kann man aber das Wort Fehler für viele Verwendungen nicht gelten lassen, da z. B. bei der Darstellung von Aetzlauge aus Pottasche durch Kochen ihrer Lösung mit Kalk auch das an Kieselsäure und Phosphorsäure gebundene Kali in Aetzkali übergeht.

Will man nicht bloss den Gehalt im Ganzen kennen lernen, sondern sein Urtheil in der Art vollständiger machen, dass man erfährt, ob die in

der F  
Salz  
kalin  
Dies

kom  
Natr  
erde  
schw

Prüf  
ders

stoff  
unte

lösu  
doch  
ziel  
färbt  
unte

tersc  
Lös  
Lös  
gleich  
unte  
Salz  
unte

lasse  
mit  
Schw  
schw  
zuge  
tat,  
Aeq  
treib  
= 2

der Pottasche dem kohlen-sauren Kali beigemischten Substanzen nur fremde Salze sind, oder ob auch Wasser den Gehalt herabstimmt, so muss der alkalimetrischen Prüfung eine Wasserbestimmung (221. a.) vorhergehen. — Dieser letzte Satz gilt auch für Soda.

3. *Bei Anwendung des Verfahrens auf Soda* dagegen kommen folgende Umstände in Betracht.

Die nach der Leblanc'schen Methode dargestellte, in den Handel kommende Soda enthält, ausser kohlen-saurem Natron, meistens oder immer Natronhydrat, schwefelsaures Natron, Chlornatrium, kieselsaures und Thonerde-Natron, ferner nicht selten Schwefelnatrium, unterschwefligsaures und schwefligsaures Natron\*).

Von diesen Bestandtheilen erschweren die drei letztgenannten die Prüfung und machen sie mehr oder minder ungenau. Die Gegenwart derselben erforscht man einfach in folgender Art:

a. Man vermischt mit Schwefelsäure. Geruch nach Schwefelwasserstoff zeigt Schwefelnatrium an. Findet sich dies, so ist immer auch unterschwefligsaures Natron zugegen.

b. Man färbt verdünnte Schwefelsäure mit einem Tropfen Chamäleonlösung oder auch chromsaurer Kalilösung und fügt von der Soda hinzu, doch so, dass die Säure noch vorherrscht. Bleibt die Lösung roth, beziehungsweise rothgelb, so ist hierdurch die Abwesenheit, wird sie entfärbt, beziehungsweise grün, die Gegenwart von schwefligsaurem oder unterschwefligsaurem Natron erwiesen.

c. Ob die in b. besprochene Reaction von schwefligsaurem oder unterschwefligsaurem Salze herrührt, erforscht man, indem man eine klare Lösung der zu untersuchenden Soda mit Salzsäure übersättigt. Wird die Lösung nach einiger Zeit durch Abscheidung von Schwefel trübe (wobei gleichzeitig der Geruch nach schwefliger Säure auftritt), so ist jedenfalls unterschwefligsaures (vielleicht jedoch ausserdem auch schwefligsaures) Salz zugegen. In Betreff der Nachweisung des schwefligsauren Natrons neben unterschwefligsaurem vergl. meine Anl. zur qual. Analyse 11. Aufl. S. 174.

Die durch die drei genannten Verbindungen entstehenden Fehler lassen sich einigermassen umgehen, wenn man die abgewogene Sodaprobe mit chlo-saurem Kali glüht, bevor man sie sättigt. Hierdurch werden Schwefelnatrium, unterschwefligsaures und schwefligsaures Natron in schwefelsaures Natron verwandelt. — Sofern unterschwefligsaures Natron zugegen ist, veranlasst man aber hierdurch neuerdings ein falsches Resultat, indem dieses Salz bei seinem Uebergange in schwefelsaures Natron ein Aequivalent kohlen-saures Natron zersetzt und dessen Kohlensäure austreibt:  $[NaO, S_2O_2 + 4 O \text{ (vom chlo-sauren Kali herrührend)} + NaO, CO_2 = 2 (NaO, SO_3) + CO_2]$ .

\*) Auch Cyannatrium findet sich öfters, jedoch meist nur in Spuren.

Die Gegenwart von kieselsaurem Natron und von Thonerde-Natron gibt sich meist schon dadurch zu erkennen, dass die Sodalösung, sobald sie mit Säure gesättigt wird, einen Niederschlag ausscheidet. — Beabsichtigt man in der Soda nur das kohlen-saure und ätzende Natron zu bestimmen, so veranlasst die Gegenwart der beiden Verbindungen einen kleinen Fehler, während, wenn man die Werthbestimmung der Soda für manche Verwendungen im Auge hat, von einem durch diese Verbindungen veranlassten Fehler nicht gesprochen werden kann, vergl. 2.

## §. 220.

## Verfahren nach Fr. Mohr.

Anstatt die Alkalien mit einer Säure von bekanntem Wirkungswerthe direct zu titriren, kann man sie auch, wie dies Fr. Mohr\*) zuerst vorgeschlagen hat, in der Art bestimmen, dass man sie anfangs mit titrirter Säure übersättigt, die Kohlensäure durch Kochen austreibt und schliesslich den Ueberschuss der zugesetzten Säure mit Natronlauge zurücktitrirt.

Dieses Verfahren liefert sehr gute Resultate und eignet sich daher namentlich auch für wissenschaftliche Bestimmungen. Es erfordert die in §. 215 genannten Flüssigkeiten, d. h. eine Normalsäure und Normal-Natronlauge. Jede dieser Flüssigkeiten befindet sich in einer besonderen Quetschhahnbürette.

Das kohlen-saure Alkali oder Alkalihydrat wird in Wasser gelöst und die Lösung mit einer gemessenen Menge Lackmustinctur schwach blau gefärbt. Man lässt jetzt zunächst soviel Normalsäure zufließen, dass die Farbe violett wird, kocht, lässt weitere Säure zu, bis die Farbe entschieden gelbroth ist, und dann noch weitere, bis zu dem nächsten Cubikcentimeterstrich. — Das Alkali ist jetzt entschieden übersättigt; durch Kochen, Schütteln, Hineinblasen und zuletzt Aussaugen der Luft im Kolben wird die letzte Spur Kohlensäure entfernt.

Man lässt jetzt von der titrirten Natronlauge tropfenweise zufließen, bis die Farbe eben hellblau geworden. Dieser Punkt wird leicht getroffen, wenn die Flüssigkeit frei von Kohlensäure und durch Lackmus nur schwach gefärbt ist, während man im entgegengesetzten Falle den Endpunkt nicht genau erreichen kann, da die eben blau gewordene Flüssigkeit längere Zeit hindurch immer wieder violett wird.

War die Natronlauge der Normalsäure gleichwerthig, so zieht man die verbrauchten CC. Natronlauge einfach ab von den verwendeten CC. Normalsäure. Der Rest der letzteren ist durch das vorhandene Alkali neutralisirt worden. War dagegen die Natronlauge der Normalsäure nicht gleichwerthig, so berechnet man aus dem bekannten Verhältnisse beider, eine wie grosse Menge Säure im Ueberschuss zugefügt und schliesslich durch die zugesetzte Natronlauge neutralisirt worden ist.

\*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 86. 129.

Hatte man von den zu prüfenden Alkalien  $\frac{1}{10}$  Aequivalente ( $H=1$ ) in Grammen abgewogen, also von Soda 5,3, von Pottasche 6,91, so sind die verbrauchten CC. Normalsäure der unmittelbare Ausdruck für den Procentgehalt jener an kohlen-saurem Natron oder kohlen-saurem Kali, denn 100 CC. der Normalsäure, enthaltend  $\frac{1}{10}$  Aeq. Säure, würden gerade hinreichen,  $\frac{1}{10}$  Aeq. reines (100procentiges) kohlen-saures Natron oder kohlen-saures Kali zu neutralisiren. Hatte man beliebige andere Mengen von den Alkalien abgewogen, so führt eine kleine Rechnung zum Ziele.

Um die hierbei vorkommenden einfachen Rechnungen für alle Fälle klar zu machen, wähle ich den complicirtesten und setze voraus, dass die Natronlauge der Normalsäure nicht gleichwerthig sei, sondern dass 2,2 CC. Natronlauge 1 CC. Normalsäure neutralisiren, sowie dass nicht  $\frac{1}{10}$  Aeq., sondern 3,71 Grm. Pottasche abgewogen worden sind.

Es wurden zugefügt 48 CC. Normalsäure, zurücktitrirt 4,3 CC. Natronlauge. Der Ansatz

$$2,2 : 1 = 4,3 : x \cdot x = 1,95$$

belehrt uns, dass 1,95 CC. Säure im Ueberschuss vorhanden waren.  $48 - 1,95 = 46,05$  CC. sind somit durch die Pottasche in Anspruch genommen worden. Der Ansatz

$$3,71 : 46,05 = 6,91 (\frac{1}{10} \text{ Aeq. KO, CO}_2) : x \cdot x = 85,77$$

besagt endlich, dass die Pottasche 85,77 Proc. kohlen-saures Kali enthält.

Bezüglich einiger zuweilen empfehlenswerthen Abweichungen in der Ausführung vergl. Seite 725.

## II. Gewichtsanalytische Methode nach Fresenius und Will\*).

### §. 221.

Dieses Verfahren beruht darauf, dass man die Quantität des kohlen-sauren Alkalis in der Pottasche und Soda aus dem Kohlensäurequantum bestimmt, welches sie enthalten. — Bedingung bei demselben ist demnach, dass alles Alkali, welches den genannten Handelsartikeln Werth verleiht, als neutrales kohlen-saures Salz vorhanden und kein anderweitiges kohlen-saures Salz zugegen ist. Sind diese Bedingungen nicht von vornherein gegeben, so müssen sie auf geeignete Weise herbeigeführt werden.

Die Bestimmung der Kohlensäure geschieht genau nach der auf S. 363 aa. beschriebenen Weise (kann aber natürlich auch nach einer anderen, z. B. nach der Seite 367 e. beschriebenen ausgeführt werden). Man wählt die Kölbchen des in Fig. 69 abgebildeten Apparates nicht zu klein, A kann 4 bis 5 Loth, B 3 bis 4 Loth Wasser fassen. — Es ist zweckmässig (nicht aber nothwendig), der Kohlensäurebestimmung eine Wasserbestimmung vorhergehen zu lassen.

\*) Vergl. das S. 729 in der Anmerkung genannte Werkchen, in welchem das, was hier kurz gegeben wird, weitläufig beschrieben und erklärt ist.

## 1. Prüfung der Pottasche.

## a. Wasserbestimmung.

Man wägt 8 bis 10 Grm. der zu prüfenden Pottasche in einem bedeckten Eisen- oder Platinschälchen ab, nimmt den Deckel weg, erhitzt andauernd gelinde, bis alles Wasser ausgetrieben ist (bis eine über die Probe gehaltene Glasscheibe sich nicht mehr beschlägt), bedeckt das Schälchen, lässt es unter dem Exsiccator erkalten und wägt. Die Gewichtsabnahme ist gleich dem entwichenen Wasser. Hat man genau 10 Grm. abgewogen, so geben die Decigramme entwichenen Wassers den Wassergehalt der Pottasche geradezu in Procenten an.

## b. Kohlensäurebestimmung.

Von dem in a. erhaltenen, wasserfreien Rückstande wägt man 6,283 Grm. ab und bestimmt die darin enthaltene Kohlensäure nach S. 363 aa. — Dividirt man die Anzahl der entwichenen Centigramme Kohlensäure durch 2, so erhält man ohne weitere Rechnung den Gehalt der Pottasche an kohlen-saurem Kali. — Gesetzt also, 6,283 Grm. Pottasche hätten gegeben 1,80 Grm. Gewichtsverlust des Apparates, oder, was dasselbe ist, Kohlensäure, so enthielte die Pottasche  $\frac{180}{2} = 90$  Proc. kohlen-saures Kali. — Zieht man es vor, nicht gerade 6,283 Grm., sondern eine beliebige Menge Pottasche abzuwägen, so ermittelt man später aus dem gefundenen Resultate durch Rechnung, wie viel 6,283 Grm. Pottasche Kohlensäure geliefert haben würden.

Enthält eine Pottasche kohlen-sauren Kalk (was nur sehr selten der Fall ist), so löst man sie in Wasser, filtrirt und verfährt mit dem eingengten Filtrat nach b. — Bei Gegenwart von Schwefelkalium und Aetzkali verfährt man wie unter gleichen Umständen bei Soda (s. 2.).

## 2. Prüfung der Soda.

Man verfährt im Allgemeinen ebenso wie bei Pottasche. Von dem wasserfreien Rückstande hat man 4,817 Grm. abzuwägen, wenn man durch Halbierung der Centigramme Kohlensäure den Procentgehalt an kohlen-saurem Natron unmittelbar finden will.

*Enthält eine Soda Schwefelnatrium, schwefligsaures oder unterschwefligsaures Natron oder Chlornatrium* in grösserer Menge, so beseitigt man deren störenden Einfluss nach Seite 364.

*Enthält eine Soda kaustisches Natron*, was man daran erkennt, dass ihre Lösung nach Zusatz von überschüssigem Chlorbaryum alkalisch reagirt, so bleibt die Wasserbestimmung unverändert, die Kohlensäurebestimmung aber erfordert eine Ueberführung des Natronhydrats in kohlen-saures Natron. Man wägt zu dem Ende von dem durch gelindes Glühen entwässerten Rückstande 4,817 Grm. ab, reibt dieselben mit 3 bis 4 Thln.

reinen Quarzsandes und etwa  $\frac{1}{3}$  gepulverten kohlen-sauren Ammons zusammen, bringt die Mischung in ein eisernes Schälchen, spült den Mischungsmörser mit Sand nach, befeuchtet die Masse mit soviel Wasser als sie einsaugen kann, lässt eine kleine Weile stehen und erhitzt alsdann gelinde, bis alles Wasser ausgetrieben ist. In diesem Falle enthält der Rückstand keine Spur kohlen-saures Ammon mehr. — Enthält eine Soda neben Aetznatron Schwefelnatrium, so nimmt man statt des Wassers zum Befeuchten der Masse Aetzammon, um das anderthalbfach-kohlen-saure Ammon in neutrales zurückzuführen; andernfalls würde Schwefelammonium entwickelt und ein Theil des Schwefelnatriums in kohlen-saures Natron übergeführt werden.

Nach dem Erkalten bringt man die Masse, welche sich mit Hülfe eines stumpfen Messers ganz leicht aus dem Schälchen nehmen lässt, in den Kolben A, spült das Schälchen mit etwas Wasser nach und verfährt im Uebrigen wie gewöhnlich. — Der zugesetzte Sand dient dazu, das Zusammenbacken der Masse, sowie das Spritzen beim Eintrocknen zu verhüten; würde man ihn weglassen, so müsste man nicht allein beim Erhitzen der feuchten Masse sehr vorsichtig sein, sondern man hätte auch grosse Mühe, die eingetrocknete Masse vollständig aus dem Schälchen in den Apparat zu bringen. — Am leichtesten gelingt die letztere Operation, wenn man vor dem Einbringen der Mischung das Eisenschälchen in der Art innen mit feinem Sande auskleidet, dass man es befeuchtet, Sand hineinbringt und den Ueberschuss wieder herausschüttet.

## §. 222.

Es bleibt jetzt noch übrig zwei Fragen zu besprechen, welche bei der Prüfung der Pottasche und Soda von Wichtigkeit sind. Die erste betrifft die gesonderte Bestimmung des kaustischen Alkalis, welches neben kohlen-saurem vorhanden sein kann, — die zweite die Bestimmung des kohlen-sauren Natrons neben kohlen-saurem Kali.

- C. Bestimmung des kaustischen Alkalis, welches neben kohlen-saurem in Soda oder Pottasche enthalten sein kann.

Sowohl in manchen Pottaschen als namentlich in vielen Sodasorten findet man gegenwärtig neben kohlen-sauren auch ätzende Alkalien, und sehr häufig kommt man in die Lage, den Gehalt an letzteren bestimmen zu sollen, indem es z. B. dem Seifenfabrikanten gar nicht gleichgültig ist, ein wie grosser Theil der Soda ihm schon kaustisch geliefert wird. Diese Frage lässt sich am einfachsten in der Art entscheiden, dass man die in §. 219 oder §. 220 angegebene Methode mit der in §. 221 beschriebenen verbindet, d. h. nach einer der ersteren die Gesamtmenge des kaustischen und kohlen-sauren Alkalis, ausgedrückt in Procenten an kohlen-saurem Kali oder Natron, — nach letzterer aber — natürlich ohne

vorhergehende Behandlung mit kohlen-saurem Ammon — die Menge der Kohlensäure und somit des wirklich vorhandenen kohlen-sauren Alkalis bestimmt. Die Differenz beider Bestimmungen gibt die Menge kohlen-sauren Alkalis an, welcher das vorhandene kaustische entspricht. Will man das kohlen-saure Natron auf wasserfreies Aetznatron berechnen, so ist es mit 0,5849, will man es auf Natronhydrat berechnen, mit 0,7547 zu multipliciren. Kohlen-saures Kali liefert, mit 0,6817 multiplicirt, Kali, — mit 0,8119 multiplicirt, Kalihydrat.

Man ersieht leicht, dass man auch nur mit der in §. 221 angegebenen Methode den vorliegenden Zweck erreichen kann, indem man in einer abgewogenen Probe die Kohlensäure geradezu, in einer zweiten nach vorhergegangener Behandlung mit kohlen-saurem Ammon bestimmt.

Auch auf rein maassanalytischem Wege lässt sich der Zweck erreichen und zwar mit Hülfe derselben Grundlage, welche wir bereits oben bei Prüfung der Soda auf Aetznatron kennen gelernt haben.

Man wägt drei Zehntel-Aequivalente von der Pottasche oder Soda ab, also 20,73 Grm. Pottasche oder 15,9 Grm. Soda, löst sie in einem 300 CC. fassenden Kolben in Wasser, füllt auf bis zur Marke, schüttelt, lässt die Flüssigkeit bei Luftabschluss absitzen und nimmt zwei Mal je 100 CC. derselben heraus. In der einen Portion bestimmt man die Gesamtmenge des kohlen-sauren und ätzenden Kalis nach §. 220, und erfährt aus der Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter Normalsäure den Gehalt an ätzendem + kohlen-saurem Alkali, ausgedrückt in Procenten des letzteren. Die andere Portion bringt man in einen 300 CC. fassenden Messkolben, fügt 100 CC. Wasser, dann so viel Chlorbaryumlösung zu, bis durch weitere kein Niederschlag mehr entsteht, giesst Wasser zu bis zur Marke, schüttelt, lässt bei Luftabschluss absitzen\*), misst 100 CC. der überstehenden klaren Flüssigkeit (in dem jetzt die dem Aetzkali entsprechende Menge Aetzbaryt enthalten ist) ab, setzt etwas Lackmustinctur, dann Normalsalzsäure zu, bis sauer. Man titrirt jetzt mit Normalnatronlauge zurück, und erfährt so die durch den Aetzbaryt in Anspruch genommene Zahl von Cubikcentimetern Normalsäure. Multiplicirt man dieselben mit 3 (denn man hatte ja nur  $\frac{1}{3}$  der zweiten Portion zu dem Versuche verwendet), so ergiebt sich der Procentgehalt an Aetzkali, ausgedrückt in kohlen-saurem Kali oder Natron, und zieht man diese Zahlen ab von den in der ersten Portion gefundenen, so gibt die Differenz dasjenige kohlen-saure Kali oder Natron an, welches als solches zugegen war. Um das vorhandene Aetzkali im wasserfreien oder hydratischen Zustande zu erhalten, braucht man jetzt nur die gefundenen und ihm äquivalenten Mengen des kohlen-sauren Kalis oder Natrons mit den Zahlen zu multipliciren, welche bei der ersten Methode angeführt worden sind.

\*) Filtriren durch ein trockenes Filter lässt das Aetzkali etwas zu niedrig finden, da das Papier Aetzbaryt zurückhält (A. Müller, Journ. f. prakt. Chem. 83. 384; — Zeitschr. f. analyt. Chem. 1. 84.).

D.

fals  
sole  
find  
sind  
Pot  
befigen  
in v

ger

zu

kein

kalt

ein

5 C

Sch

Zus

die

and

den

—

dan

1,1

nac

und

dan

lyse

Art

Hü

ren

No

Str

#### D. Bestimmung von kohlenisaurem Natron neben kohlenisaurem Kali.

Die theurere Pottasche wird zuweilen mit der billigeren Soda verfälscht, und die alkalimetrischen Verfahrensweisen gestatten nicht, einen solchen Zusatz zu entdecken; sie lassen vielmehr die zugesetzte Soda finden, ausgedrückt in einer äquivalenten Menge kohlenisauren Kalis. Es sind viele Methoden vorgeschlagen worden, um den Natrongehalt einer Pottasche auf eine einfache Art zu bestimmen \*), aber keine, die wirklich befriedigt hat.

Auf folgende Weise wird man den Zweck ziemlich rasch und dabei genau erreichen. Man löst 6,25 Grm. der gelinde geglühten Pottasche in Wasser, filtrirt in einen  $\frac{1}{4}$  Liter-Kolben, setzt Essigsäure zu bis zum geringen Vorwalten, erwärmt bis die Kohlensäure ausgetrieben ist, tröpfelt zu der noch heissen Flüssigkeit so lange essigsäures Bleioxyd, bis eben kein Niederschlag von schwefelsaurem Bleioxyd mehr entsteht, lässt erkalten, füllt Wasser zu bis zur Marke, schüttelt, lässt absitzen, filtrirt durch ein trockenes Filter und bringt 200 CC. des Filtrates, entsprechend 5 Grm. Pottasche, wieder in einen  $\frac{1}{4}$  Liter-Kolben. Man setzt gutes Schwefelwasserstoffwasser zu bis zur Marke und schüttelt. Geschah der Zusatz des essigsäuren Bleioxyds nur einigermaßen vorsichtig, so riecht die Flüssigkeit nach Schwefelwasserstoff und enthält kein Blei mehr, im anderen Falle müsste man noch Schwefelwasserstoffgas einleiten. Nach dem Absitzen des Schwefelbleies filtrirt man durch ein trockenes Filter. — Je 50 CC. dieses Filtrates entsprechen 1 Grm. Pottasche. Man verdampft jetzt 50 CC. desselben unter Zusatz von 10 CC. Salzsäure von 1,10 specif. Gewicht in einer gewogenen Platinschale zur Trockne, erhitzt nach Auflegung eines Deckels, wägt, erfährt so die Summe des Chlorkaliums und Chlornatriums, welche 1 Grm. Pottasche liefert, und ermittelt alsdann den Gehalt der einzelnen mittelst der Methode der indirecten Analyse, indem man den Chlorgehalt maassanalytisch feststellt (§. 141. I. b.). Art der Berechnung §. 200.

### 3. Anwendung der Alkalimetrie zur Bestimmung alkalischer Erden.

#### §. 223.

Ebenso wie die Alkalien lassen sich auch die alkalischen Erden mit Hilfe einer Normalsäure bestimmen, wenn sie im reinen oder kohlenisauren Zustande vorhanden sind. Zur Bestimmung der Magnesia kann Normalschwefelsäure angewandt werden, zur Bestimmung des Baryts, Strontians und Kalks bedient man sich der Normalsalzsäure oder der Nor-

\*) Vergl. Handwörterbuch der Chemie. 2. Aufl. I., 443.

malsalpetersäure. Um 1 Liter der letzteren zu bereiten, bedarf man zunächst einer verdünnten reinen Salpetersäure von etwa 1,04 specif. Gewicht, sodann einer Normalnatronlauge (oder wenigstens einer Natronlauge, deren Beziehung zu Normalschwefelsäure, Normalsalzsäure oder Normaloxalsäure genau bekannt ist).

Man messe mittelst einer Quetschhahnbürette 20 CC. der Salpetersäure ab, färbe sie mit Lackmustinctur schwach roth und lasse jetzt aus einer zweiten Bürette von der Normalnatronlauge zufließen, bis eben blau. Denselben Versuch wiederholt man zu grösserer Sicherheit. Nehmen wir an, 20 CC. der Salpetersäure hätten erfordert 24 CC. der Normalnatronlauge, so müssen zu je 20 Raumtheilen der ersteren noch 4 Raumtheile Wasser gefügt werden, um sie auf die Stärke der Normalsäure herabzustimmen. Das Verdünnen geschieht nach der Art, welche Seite 719 für die Normalschwefelsäure angegeben worden ist. — Nach dem Verdünnen messe man wieder 20 CC. ab und neutralisire neuerdings mit Normalnatronlauge. Man muss jetzt genau 20 CC. von letzterer gebrauchen. Der Vorsicht halber ist es gut, die fertige Normalsalpetersäure nach der Seite 722 angeführten Art auf ihre Richtigkeit zu prüfen.

Die Normalsalpetersäure hat der Normalsalzsäure gegenüber nur den Vorzug, dass aus einer freie Salpetersäure enthaltenden Flüssigkeit beim Kochen weniger leicht Säure sich verflüchtigt, als aus einer freie Salzsäure enthaltenden. Operirt man jedoch richtig, d. h. erhitzt man eine Flüssigkeit erst dann zum Sieden, wenn sie nur noch einen ganz kleinen Ueberschuss an freier Säure enthält, so ist auch bei Anwendung der Salzsäure kein Verlust zu befürchten.

Liegt eine alkalische Erde im reinen Zustande zur Gehaltsbestimmung vor, so wägt man eine bestimmte Menge ab, setzt, nach Zufügen von Wasser, aus einer Quetschhahnbürette Normalsalzsäure oder Normalsalpetersäure zu, bis die alkalische Erde gelöst ist, und die mit etwas Lackmus gefärbte Flüssigkeit geröthet erscheint, titrirt mit Natronlauge zurück bis blau, zieht die Natronlauge von der Salpetersäure ab und setzt alsdann an: 1000 CC. entsprechen 76,5 Baryt, — 51,75 Strontian, 28 Kalk oder 20 Magnesia, wie die verbrauchten Cubikcentimeter der Säure:  $x$  Baryt, Strontian, Kalk oder Magnesia. — Sollte man den Punkt beim Rücktitriren mit Natronlauge das erste Mal etwa nicht genau getroffen haben, so lasse man nochmals 1 CC. Säure zufließen und titrire wiederum mit Natronlauge bis blau.

Hat man mit kohleensauren alkalischen Erden zu thun, so erwärmt man die abgewogene Menge in einem Kolben mit Wasser und lässt alsdann aus der Quetschhahnbürette die Normalsalzsäure oder Normalsalpetersäure in kleinen Portionen zufließen. Wenn die Substanz gelöst ist, und somit die Säure vorwaltet, fügt man erst etwas Lackmustinctur, dann Normalnatronlauge zu, bis nur noch ein kleiner Ueberschuss, ein halber oder ganzer Cubikcentimeter etwa, freier Säure vorhanden ist, dann erhitzt man zum Kochen, schwenkt um, setzt das Kochen

einige Minuten hindurch fort, um alle Kohlensäure aus der Flüssigkeit und dem Kolben auszutreiben, und titirt schliesslich mit Natronlauge zurück, bis eben blau. — Als Anhaltspunkt zur Berechnung dient die Thatsache, dass 1000 CC. Normalsäure 98,5 Grm. kohlensaurem Baryt, — 73,75 kohlensaurem Strontian, — 50 Grm. kohlensaurem Kalk oder 42 Grm. kohlensaurer Magnesia entsprechen.

Will man alle Rechnung vermeiden, so kann man geradezu die  $\frac{1}{10}$  oder  $\frac{1}{20}$  Aequivalente der reinen oder kohlensauren alkalischen Erden ( $H = 1$ ), ausgedrückt in Grammen, abwägen; im ersten Falle entsprechen die ganzen, im zweiten die halben Cubikcentimeter der Normalsäure den Procenten.

#### 4. Analyse der rohen Soda.

##### §. 224.

Die Analyse der rohen Soda, d. h. der nach dem Leblanc'schen Verfahren erhaltenen Schmelze, bietet in Folge ihrer ziemlich complicirten Beschaffenheit eine nicht ganz leichte Aufgabe dar, zumal die Analyse dann nicht viel Aufschluss über die Natur der Schmelze liefern würde, wenn sie, unbekümmert um die Löslichkeitsverhältnisse der einzelnen Körper, die Bestandtheile nur nach ihrer Menge im Ganzen ermittelte. Soll die Analyse für den Sodafabrikanten von Interesse sein, so muss vielmehr aus derselben hervorgehen, welche Bestandtheile bei richtigem Auslaugen mit Wasser in die Lösung übergehen und welche zurückbleiben.

I. Will man nur die in die Lauge übergehenden Körper untersuchen, so zerreihe man die rohe Soda sehr fein, bringe 53 Grm. (1 Aequivalent) in einen 1000 CC. fassenden Messkolben, fülle denselben mit Wasser von 45 bis 50° C. \*) bis zum Halse, verstopfe gut und schüttle tüchtig und oft wiederholt. Nach einigen Stunden, wenn die Flüssigkeit bis zu mittlerer Temperatur erkaltet ist, füllt man mit kaltem Wasser bis zur Marke, verstopft, schüttelt und lässt dann absitzen.

In der Lauge befindet sich in der Regel neben kohlensaurem Natron, Natronhydrat, Schwefelnatrium, schwefligsaures Natron, schwefelsaures Natron, Chlornatrium, kieselsaures Natron und Thonerdenatron.

Häufig begnügt man sich damit, die Summe der Säure neutralisirenden Natronverbindungen, ausgedrückt in der äquivalenten Menge kohlensauren Natrons, einerseits, die Summe der Jod in Jodwasserstoffsäure, beziehungsweise Jodmetall, verwandelnden Schwefelverbindungen andererseits zu bestimmen. In dem Falle genügen folgende Versuche:

a. 50 CC. (entsprechend 2,65 Soda) der klaren Lauge werden mittelst einer Pipette herausgenommen und alkalimetrisch geprüft (§. 220).

\*) Bei dieser Temperatur pflegt man auch in den Fabriken auszulaugen.

Da 2,65 Soda  $\frac{1}{2}$  Zehntel-Aequivalent ist, so braucht man die Zahl der Cubikcentimeter Säure nur zu verdoppeln, um das Säure sättigende Natron ausgedrückt in Procenten kohlen-sauren Natrons zu erhalten.

b. 50 CC. werden in einem Kolben mit etwa 200 CC. Wasser verdünnt und vorsichtig unter stetem Umrühren Essigsäure zugefügt, bis die Flüssigkeit kaum mehr Curcumapapier bräunt. Die Flüssigkeit enthält alsdann essigsaures und doppelt-kohlen-saures Natron. Man fügt dünnen Stärkekleister und dann titrirte Jodlösung (Seite 399, 3) zu, bis eben blau. Das verbrauchte Jod ist das Maass für Schwefelnatrium und schwefligsaures Natron zusammen.

Wünscht man über die Natur der säureabstumpfenden und der Jod in Anspruch nehmenden Verbindungen genauere Auskunft, so muss man zu den beschriebenen noch die folgenden Bestimmungen fügen.

c. 100 CC. versetzt man in einem 500 CC. fassenden Messkolben mit Chlorbaryumlösung, so lange noch ein Niederschlag entsteht, füllt mit Wasser auf bis zur Marke, verstopft, lässt absitzen, zieht 250 CC. der klaren Flüssigkeit, entsprechend 2,65 Grm. Soda, ab, und prüft alkalimetrisch (§. 220). Die verbrauchten Cubikcentimeter Normalsäure, multiplicirt mit 2, geben das vorhandene Aetznatron an, ausgedrückt in Procenten kohlen-sauren Natrons, und, wenn man diese mit 0,7547 multiplicirt, ausgedrückt in Natronhydrat.

d. 100 CC. versetzt man in einem 500 CC. fassenden Messkolben mit Zinkvitriollösung, welche mit Kalilauge bis zur Wiederlösung des entstandenen Niederschlages versetzt worden, bis ein ziemlich starker Niederschlag entstanden und somit aller Schwefel des Schwefelnatriums ausgefällt ist. Man füllt alsdann mit Wasser bis zur Marke, verstopft, schüttelt, lässt absitzen, zieht 250 CC. (entsprechend 2,65 Grm. Soda) klar ab, säuert mit Essigsäure an, setzt Stärkekleister, dann titrirte Jodlösung zu, bis blau. — Aus der so verbrauchten Jodmenge ergibt sich die Menge des schwefligsauren Natrons (1 Aeq. Jod = 127 entspricht 1 Aeq.  $\text{NaO,SO}_2$  = 63), und aus der Differenz der hier und der in b. verbrauchten Jodmenge findet man das Schwefelnatrium (1 Aeq. Jod = 127 entspricht 1 Aeq.  $\text{Na S}$  = 39\*).

e. 100 CC. verdampft man unter Zusatz von reinem Salpeter zur Trockne, erhitzt eben zum Schmelzen, um Schwefelnatrium und schwefligsaures Natron in schwefelsaures Natron überzuführen, löst die geschmolzene Masse in Wasser, filtrirt in einen 100 CC. fassenden Kolben oder Cylinder und bestimmt in 100 CC. (entsprechend 2,65 Grm. Soda) das Chlor im Chlornatrium nach §. 141. b.  $\alpha.$ , in den übrigen 100 CC. die Schwefelsäure nach §. 132. Von der erhaltenen ist die abzuzie-

\*) Ganz in derselben Art lässt sich auch unterschwefligsaures Natron neben Schwefelnatrium in Rohlaugen bestimmen.

hen, welche dem Schwefel des Schwefelnatriums und des schwefligsauren Natrons entspricht.

f. 100 CC. säuert man mit Salzsäure an, verdampft zur Trockne, scheidet die Kieselsäure nach §. 140. II. a. ab und bestimmt im Filtrat die Thonerde nach §. 105. a.

Bei der Berechnung und Zusammenstellung bindet man die Kieselsäure und die Thonerde an Natron zu  $\text{NaO, SiO}_2$  und  $\text{NaO, Al}_2\text{O}_3$ , berechnet den Natrongehalt dieser Verbindungen wie den des Natronhydrats und Schwefelnatriums auf die äquivalenten Mengen kohlen-sauren Natrons, zieht deren Summe ab von der in a. erhaltenen Procentzahl und erhält so als Rest das wirklich vorhandene kohlen-saure Natron.

Will man in Sodalaugen den Gehalt des Schwefelnatriums allein bestimmen, so kann man sich auch des folgenden von Lestelle\*) angegebenen, rasch zum Ziele führenden Verfahrens bedienen. Man versetzt die zu prüfende Lauge mit Ammoniak, erhitzt zum Sieden und lässt tropfenweise von einer ammoniakalischen Silberlösung zufließen, bis eben aller Schwefel ausgefällt ist. Nähert man sich dem Punkte, so filtrirt man eine Probe ab, prüft diese, und fährt so fort, bis man bei Zusatz weiterer Silberlösung nur noch eine schwache Trübung erhält. Löst man 2,768 Grm. reines Silber, oder 4,3575 Grm. reines salpetersaures Silberoxyd zum Liter, so entspricht jeder Cubikcentimeter 1 Milligr. Schwefelnatrium.

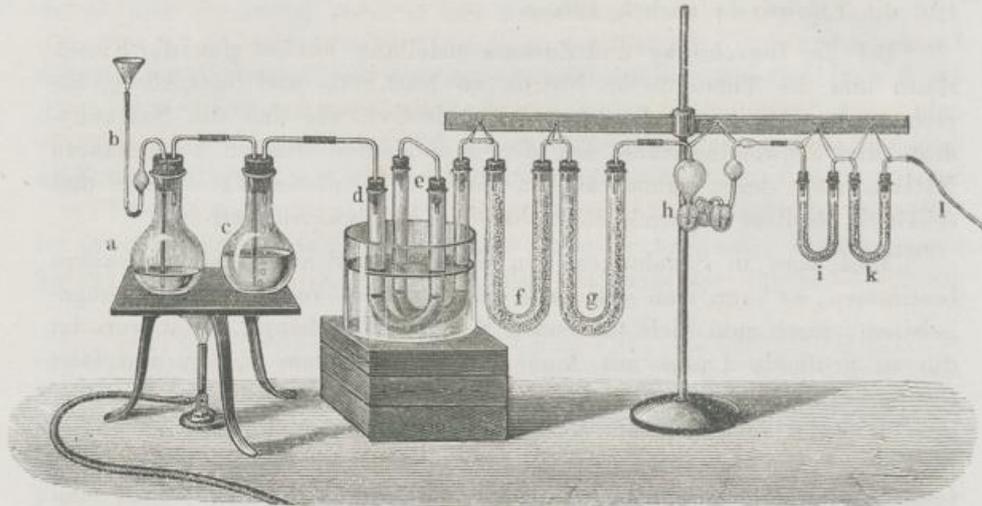
II. Will man auch den in Wasser unlöslichen Rückstand untersuchen, so digerirt man 26,5 Grm. der fein zerriebenen rohen Soda mit Wasser in der in I. beschriebenen Art, in einer gewöhnlichen, etwa 300 CC. fassenden Kochflasche. Nach mehrstündigem Digeriren giesst man die klare, kalt gewordene Lauge durch ein faltiges Filter in einen 500 CC. fassenden Kolben ab und wäscht den Rückstand mit kleinen Mengen kalten Wassers aus. — Man lässt ihn dabei so weit es geht im Kolben, und beiligt die Operation. Sobald das mit der Lauge zusammentreffende Waschwasser anfängt sich zu trüben, hört man mit dem Auswaschen auf, füllt den die Lauge enthaltenden Kolben bis zur Marke, schüttelt und bewahrt die Flüssigkeit einstweilen auf, um sie alsdann nach I. zu untersuchen. Man breitet nun ungesäumt das Filter auf einer Glasplatte aus und spritzt dessen Inhalt durch den Trichter in die den Rest des Niederschlages enthaltende Kochflasche, welche alsdann als a in den in Fig. 169 (a. f. S.) dargestellten Apparat eingeschaltet wird.

b ist ein in der Biegung durch etwas Quecksilber abgesperrtes Trichterrohr, dessen Trichter mit der Röhre durch ein Stückchen Kautschuk-schlauch verbunden ist, c und die U-Röhren d und e enthalten eine kalt

\*) Zeitschrift f. analyt. Chem. 2. 94.

gesättigte Lösung von schwefelsäurefreiem neutralem essigsaurem Kupferoxyd und zwar zusammen mindestens 500 CC., — *f* enthält schwefelsäuregetränkten Bimsstein, *g* Chlorcalcium, *h* ist ein gewogener Geissler'scher

Fig. 169.



Kaliapparat (Seite 583), *i* ein gewogenes, Natronkalk und oben im Ausgangsschenkel Chlorcalcium enthaltendes Rohr (S. 584), *k* ein nicht gewogenes Natronkalk enthaltendes Schutzrohr. Nachdem der Apparat hergerichtet ist, füllt man den Trichter von *b* mit verdünnter Salzsäure und veranlasst, indem man an *l*, am besten mit dem Munde, saugt, deren Einfließen in *a*. Sofort beginnt eine lebhaft Gasentwicklung, das Schwefelwasserstoffgas wird in *c* und *d* absorbirt, die Flüssigkeit in *e* bleibt meistens ungefällt, den Wasserdampf halten *f* und *g* zurück, die Kohlensäure wird von *h* und *i* aufgenommen. Man lässt allmählich auf gleiche Art weitere Salzsäure nach *a* gelangen, bis die Zersetzung des Rückstandes beendigt ist. Dann erhitzt man die Eisenplatte, auf welcher *a* und *c* stehen, bis die Flüssigkeiten gelinde sieden, stellt *d* und *e* in ein Gefäß mit heissem Wasser, ersetzt den Trichter auf *b* durch ein Natronkalkrohr, verbindet *l* mit einem Aspirator und saugt etwa 6 Liter Luft durch den Apparat.

Nach dem Erkalten wägt man *h* und *i* und erfährt so den Gehalt an Kohlensäure, dann filtrirt man das gefällte Schwefelkupfer durch ein Faltenfilter ab, wirft das Filter sammt Niederschlag, ohne denselben auszuwaschen, in eine Kochflasche, oxydirt ihn darin mit Salzsäure und chlorsaurem Kali (Seite 417  $\beta$ ), bringt die Flüssigkeit auf 1 Liter, mischt und bestimmt in 100 CC. (entsprechend 2,65 Grm. Soda) die dem Schwefel im Rückstande äquivalente Menge Schwefelsäure nach §. 132.

Es bleibt jetzt noch die in dem Zersetzungskolben enthaltene Lösung zu untersuchen. Man filtrirt sie durch ein gewogenes Filter in einen Li-

terkol  
Sand  
der D

Zusat  
die K  
erde c  
man  
Schme  
Differ  
stimm  
das i  
§. 29

Schw  
Kalk,  
zu b  
der k  
selsäu  
welch

nach

terkolben ab, wäscht den Rückstand aus, trocknet bei 100° C., erfährt so Sand und Kohle, nach dem Glühen aber den Sand allein und somit aus der Differenz die Kohle.

Die Lösung wird auf 1 Liter gebracht und gemischt.

a. 200 CC. derselben, entsprechend 5,3 Grm. Soda, werden unter Zusatz von etwas Salpetersäure im Wasserbade zur Trockne verdampft, die Kieselsäure wie üblich abgeschieden, dann Eisenoxyd und Thonerde durch Ammon gefällt (§. 161. 4). Nachdem sie gewogen, schmelzt man mit saurem schwefelsaurem Kali, bestimmt in der Lösung der Schmelze das Eisen maassanalytisch und findet die Thonerde aus der Differenz. In dem von dem Ammonniederschlage getrennten Filtrate bestimmt man den Kalk und, wenn solche anwesend, die Magnesia sowie das im Rückstande stets in geringer Menge vorhandene Natron nach §. 299. 4 (Seite 688).

Bei der Berechnung und Zusammenstellung bindet man das Eisen an Schwefel zu FeS, den Rest des Schwefels an Calcium, die Kohlensäure an Kalk, von dem Reste des Kalks ist 1 Aeq. mit je 3 Aeq. Schwefelcalcium zu basischem Schwefelcalcium 3 CaS, CaO verbunden, ein etwa bleibender kleiner Rest Kalk kann unverbunden aufgeführt werden, ebenso Kieselsäure, Thonerde und Natron, da es schwer zu entscheiden ist, in Form welcher Verbindungen diese Körper in dem Rückstande sind.

Als Beispiel der Zusammenstellung theile ich die Resultate einer nach der beschriebenen Methode ausgeführten Analyse mit\*).

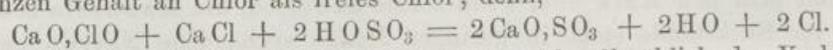
Bestandtheile	{	NaO, CO <sub>2</sub> . . .	31,982
		NaO, HO . . .	6,104
		NaO, SiO <sub>2</sub> . . .	1,019
der		NaO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . .	1,080
Lauge:		NaS . . . . .	0,133
		NaO, SO <sub>2</sub> . . .	0,216
		NaCl . . . . .	0,288
		40,822	
Bestand-	{	3 CaS, CaO . .	40,726
theile		CaO, CO <sub>2</sub> . . .	10,234
		CaO . . . . .	0,516
des		FeS . . . . .	0,916
Rückstan-		SiO <sub>2</sub> . . . . .	0,377
des:		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0,671
		NaO . . . . .	0,641
	Kohle . . . . .	3,528	
	Sand . . . . .	1,417	
		59,026	
		99,848	

\*) Die rohe Soda stammte aus der Fabrik von F. Werrotte u. Co. in Haspe.

## 5. Chlorometrie.

## §. 225.

Der im Handel vorkommende Bleichkalk enthält unterchlorigsauren Kalk, Chlorcalcium und Kalkhydrat. Die beiden letzteren sind zum grössten Theil mit einander zu basischem Chlorcalcium verbunden. In frisch bereitetem, vollkommen normalem Chlorkalke steht unterchlorigsaurer Kalk zu Chlorcalcium in dem Verhältnisse wie 1 Aeq. zu 1 Aeq. Solcher Chlorkalk liefert mit verdünnter Schwefelsäure zusammengebracht seinen ganzen Gehalt an Chlor als freies Chlor; denn,



Wird Chlorkalk aufbewahrt, so ändert sich allmählich das Verhältniss zwischen unterchlorigsaurem Kalk und Chlorcalcium, jener nimmt ab, dieses zu; es ist daher schon aus diesem Grunde und abgesehen von anfänglicher Verschiedenheit natürlich, dass der Chlorkalk des Handels von ungleicher Beschaffenheit ist und beim Behandeln mit Säuren bald mehr, bald weniger Chlor liefert. Da nun letzteres allein seinen Werth bedingt, und da der Chlorkalk Gegenstand einer ausgebreiteten Fabrication und eines bedeutenden Handels ist, so fühlte man bald das Bedürfniss einfache Mittel kennen zu lernen, welche den Werth des Chlorkalks, d. h. seinen Gehalt an wirkendem Chlor, zu erkennen gäben. Die Gesammtheit dieser Methoden pflegt man unter der Benennung Chlorometrie zusammenzufassen.

Die Anzahl der chlorometrischen Methoden ist so gross, dass ich darauf verzichte, alle in Vorschlag gekommenen hier anzuführen. Ich begnüge mich damit, diejenigen zu beschreiben, welche sich entweder durch leichte Ausführung oder besondere Sicherheit im Resultate auszeichnen, oder welche deshalb Erwähnung verdienen, weil sie im praktischen Verkehr sich eingebürgert haben. Ich werde bei den einzelnen Gelegenheit finden, ihre Vorzüge und Mängel zu besprechen.

Zuvor mache ich darauf aufmerksam, dass man die Resultate der Chlorkalkprüfung in verschiedener Weise auszudrücken pflegt. Während man nämlich in der Wissenschaft einen Chlorkalk gewöhnlich in der Art charakterisirt, dass man seinen Gehalt an wirksamem Chlor in Gewichtsprocenten angibt, taxirt und verkauft man denselben im praktischen Leben in der Regel nach chlorometrischen Graden. Diese von Gay-Lussac herrührende Bezeichnungsweise gibt an, wieviel Liter Chlorgas von 0° und 0,76 Met. Druck in 1000 Grm. Chlorkalk enthalten sind.

Beide Bezeichnungen lassen sich leicht auf einander zurückführen, da man ja weiss, dass 1 Liter Chlorgas von 0° und 0,76 Met. 3,17763 Grm. wiegt.

So enthält z. B. ein Chlorkalk von 90°  $3,17763 \times 90 = 285,986$  Grm. Chlor in 1000 Grm., also 28,59 in 100, und ein Chlorkalk, wel-

cher  
100  
sind

besten

nach  
ben,  
der R  
die m  
zu la  
man  
Resul  
Lösun  
kann  
suche  
der r  
Versu  
die r  
24,

Chlor

Fabr  
genv  
und

1 A  
in A  
theil  
tum  
arse  
den  
best  
folg

cher 34,2 Gewichtsprocente Chlor enthält, hat 107,6 Grade, denn da 100 Grm. 34,2 Grm. Chlor enthalten, enthalten 1000 Grm. 342. Diese sind aber =  $\frac{342}{3,17763}$  d. i. = 107,6 Liter.

#### Bereitung der Chlorkalklösung.

Die Bereitung der Chlorkalklösung geschieht für alle Methoden am besten auf gleiche Art und zwar zweckmässig auf folgende:

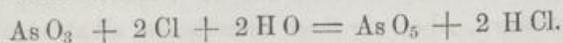
Man wägt 10 Grm. Chlorkalk, reibt ihn mit wenig Wasser fein ab, setzt nach und nach mehr Wasser zu, schlämmt in den 1 Liter fassenden Messkolben, reibt den Rückstand wieder mit Wasser ab, spült zuletzt den Inhalt der Reibschale sorgfältig in den Kolben, füllt ihn bis zur Marke, schüttelt die milchige Flüssigkeit und wendet sie geradezu, d. h. ohne sie absitzen zu lassen, an. So oft man neue Portionen derselben abmisst, schüttelt man zuvor um. Man erhält auf diese Art viel constantere und richtigere Resultate, als wenn man, wie dies in der Regel vorgeschrieben wird, die Lösung absitzen lässt und nur den geklärten Theil verwendet. Man kann sich von dem Gesagten leicht überzeugen, wenn man zwei Versuche, den einen mit der klaren abgegossenen Lösung, den anderen mit der rückständigen trüben Mischung macht. So zeigte z. B. bei directen Versuchen die abgegossene Lösung einen Gehalt des Chorkalks von 22,6, die rückständige Mischung von 25,0, — die gleichförmig gemischte von 24,5 Proc.

Von der so bereiteten Chlorkalklösung entspricht 1 CC. 0,01 Grm. Chlorkalk.

#### A. Methode von Gay-Lussac (etwas modificirt).

##### §. 226.

Dieses Verfahren, welches noch vor nicht langer Zeit in den meisten Fabriken eingeführt war, beruht auf dem Umstande, dass Chlor, bei Gegenwart von Wasser mit arseniger Säure zusammenkommend, Arsensäure und Chlorwasserstoff liefert:



1 Aeq. arseniger Säure = 99 bedarf somit 2 Aeq. Chlor = 70,92, um in Arsensäure überzugehen, oder in anderm Ausdrucke, 100 Gewichtstheile Chlor oxydiren 139,6 arsenige Säure. Kennt man somit das Quantum einer Chlorkalklösung, welches erforderlich ist, um eine bestimmte Menge arseniger Säure in Arsensäure zu verwandeln, so kennt man damit auch den Gehalt der Lösung an Chlor. — Die arsenige Säure wendet man am besten in Lösung an und bereitet sich eine solche von bekanntem Gehalt folgendermaassen.

a. *Bereitung der Lösung von arseniger Säure.*

Man löse in einem Literkolben 13,96 Grm. reine arsenige Säure in Natron- oder Kalilauge, verdünne die Lösung, füge Salzsäure zu bis stark sauer, dann Wasser bis zur Marke und schüttele. Von dieser Lösung enthalten 10 CC. 0,1396 arsenige Säure, entsprechend 0,1 Grm. Chlor.

b. *Ausführung des Versuchs.*

Man misst von der in a. genannten Lösung 10 CC. ab, bringt sie in ein Becherglas, verdünnt mit Wasser, setzt Salzsäure zu bis zum starken Vorwalten, färbt die Flüssigkeit mit einem Tropfen schwefelsaurer Indiglösung blau und tröpfelt nun von der nach §. 225 bereiteten Chlorkalklösung unter stetem Umrühren zu, bis die blaue Farbe fast verschwunden ist. Man bringt nun nochmals einen Tropfen Indiglösung hinzu und tröpfelt jetzt auf Neue Chlorkalklösung ein, bis die Flüssigkeit sich plötzlich gänzlich entfärbt und auch durch Zusatz eines sehr kleinen Tropfens Indiglösung nicht mehr gefärbt wird. Die verbrauchte Chlorkalklösung hat 0,1 Grm. Chlor enthalten. Setzen wir den Fall, es seien 40 CC. verbraucht worden. Da nun jeder Cubikcentimeter 0,01 Grm. Chlorkalk entspricht, so findet man den Gehalt des Chlorkalks an Gewichtsprocenten Chlor nach dem Ansatz:

$$\begin{aligned} 0,40 : 0,10 &= 100 : x \\ x &= 25, \end{aligned}$$

oder man dividirt einfach mit den verbrauchten CC. Chlorkalklösung in 1000, um den Gehalt an wirkendem Chlor in Procenten zu finden.

Diese Methode gibt zwar befriedigende Resultate, es gehört aber einige Uebung dazu, um den Punkt der beendigten Ueberführung mit vollkommener Sicherheit zu treffen, auch entwickelt sich leicht ein wenig Chlor. Der letzte Fehler wird grösser, wenn man, wie dies gewöhnlich geschieht, mit concentrirter Chlorkalklösung operirt (Analyt. Belege Nr. 107).

B. *Methode von Penot\*).*

## §. 227.

Dieselbe gründet sich ebenfalls auf die Ueberführung der arsenigen Säure in Arsensäure, aber sie lässt dieselbe in alkalischer Lösung vollbringen. Zur Erkennung der beendigten Reaction bedient man sich des Jodkaliumstärkepapiers.

a. *Bereitung des Jodkaliumstärkepapiers.*

Der ursprünglich von Penot angegebenen Methode ist die folgende Bereitungsweise vorzuziehen.

\*) Bulletin de la société industrielle de Mulhouse 1852. Nr. 118; — Dingler's polyt. Journ. 127. 134.

Man rührt 3 Grm. reine Kartoffelstärke mit 250 CC. kalten Wassers an, kocht damit unter Umrühren, fügt die Lösung von 1 Grm. Jodkalium und 1 Grm. krystallisirtem kohlen saurem Natron hinzu, verdünnt das Ganze auf 500 CC., tränkt mit dieser Lösung Streifen feinen weissen Druckpapiers, lässt dieselben trocknen und bewahrt sie in einem verschlossenen Glase auf.

b. *Bereitung der Lösung von arseniger Säure.*

Man löst 4,436 Grm. reine arsenige Säure mit 13 Grm. reinem, krystallisirtem kohlen saurem Natron und 600 bis 700 CC. Wasser in der Wärme auf und verdünnt die erkaltete Lösung mit Wasser genau auf 1 Liter. Jeder CC. enthält alsdann 0,004436 Grm. arsenige Säure, entsprechend 1 CC. Chlorgas von 0° und 760 Mm. Druck\*). Da arsenigsaureres Natron in alkalischer Lösung bei Zutritt von Luft allmählich in arsen saures Natron übergehen kann, so hebe man die Penot'sche Lösung in kleinen mit Glasstopfen verschlossenen und ganz angefüllten Flaschen auf und verwende zu jeder Versuchsreihe ein neues Fläschchen. — Nach Fr. Mohr\*\*) hält sich die Lösung unverändert, wenn sowohl arsenige Säure als kohlen saures Natron absolut frei sind von oxydablen Stoffen (Schwefelarsen, Schwefelnatrium, schwefligsaurem Natron).

c. *Ausführung.*

Man misst 50 CC. der nach §. 225 bereiteten Chlorkalklösung mittelst einer Pipette ab, bringt sie in ein Becherglas und lässt nun aus einer 50 CC. fassenden Bürette von der nach b. bereiteten Arsenlösung unter stetem Umrühren langsam, zuletzt tropfenweise zufließen, bis ein Tropfen der Chlorkalklösung, auf das Jodkaliumstärkepapier gebracht, dies eben nicht mehr blau färbt. Dieser Punkt ist sehr leicht und sicher zu treffen, da die allmählich schwächer werdende Färbung des jodirten Papiers darauf hinweist, dass derselbe bald erreicht ist, und dass man somit die Probeflüssigkeit nur noch tropfenweise zusetzen darf. — Die Anzahl der verbrauchten  $\frac{1}{2}$  CC. gibt geradezu die chlorometrischen Grade (die Liter Chlorgas im Kilogramm Chlorkalk) an, wie sich aus folgender Betrachtung ergibt. Gesetzt, wir hätten 40 CC. Arsenlösung verbraucht, so enthält der zum Versuch verwandte Chlorkalk 40 CC. Chlorgas. Die abgemessenen 50 CC. Chlorkalklösung entsprechend aber 0,5 Grm. Chlorkalk. Da nun 0,5 Grm. 40 CC. Chlorgas enthalten, so enthalten 1000 Grm. 80000 CC. = 80 Liter. Diese Methode gibt sehr überein-

\*) Penot hat 4,44 Grm. arsenige Säure angegeben; aber nach den jetzt als richtig anerkannten Aequivalenten und dem als richtig angenommenen Gewicht eines Liters Chlorgas ist die Zahl auf 4,436 zu setzen, nach folgendem Ansatz:  $70,92$  (2 Aeq. Chlor) :  $99$  (1 Aeq.  $\text{AsO}_3$ ) =  $3,17763$  (Gewicht von 1 Liter Chlorgas) :  $x \cdot x = 4,436$ , d. h. gleich der Menge arseniger Säure, welche durch 1 Liter Chlorgas oxydirt wird.

\*\*) Dessen Lehrbuch der Titrimethode. 2. Aufl. S. 290.

stimmende und gute Resultate und eignet sich namentlich für Fabriken, in denen man die Anwendung der giftigen arsenigen Säure nicht scheut.

Fr. Mohr\*) hat an Stelle der Penot'schen Methode zur Prüfung des Chlorkalks ein etwas abgeändertes Verfahren vorgeschlagen. Man misst demnach von der Chlorkalklösung eine bestimmte Menge ab, lässt aus einer Bürette eine titrirte Lösung von arsenigsaurem Natron\*\*) zufließen, bis sie vorwaltet, d. h. bis beim Betupfen von Jodkaliumstärkepapier keine blauen Flecken mehr erzeugt werden, fügt alsdann Stärkekleister zu und bestimmt endlich den Ueberschuss der zugesetzten Lösung von arsenigsaurem Natron mit titrirter Jodlösung. — Dieses Verfahren gibt wohl gute Resultate, wird aber sicher die in der Ausführung einfachere und eben so genaue Penot'sche Methode nicht verdrängen.

### C. Methode von Otto.

#### §. 228.

Das Princip dieses Verfahrens ist folgendes:

2 Aeq. schwefelsaures Eisenoxydul geben, wenn sie bei Gegenwart von Wasser und freier Schwefelsäure mit Chlor zusammenkommen, 1 Aeq. schwefelsaures Eisenoxyd und 1 Aeq. HCl, und zwar ist zu dieser Umsetzung 1 Aeq. Cl erforderlich:



2 Aeq.  $\text{FeO}, \text{SO}_3 = 152$  oder (auf krystallisirten Eisenvitriol bezogen)  $2 (\text{FeO}, \text{SO}_3, \text{HO} + 6 \text{aq.}) = 278$  entsprechen 35,46 Chlor, d. i. in anderem Ausdrücke, 0,7839 Grm. krystallisirter Eisenvitriol entsprechen 0,1 Grm. Chlor.

Das schwefelsaure Eisenoxydul zu diesen Versuchen bereitet man sich am besten also:

Man löst rostfreie Nägel in verdünnter Schwefelsäure, zuletzt unter Erwärmen, auf, filtrirt die noch warme Lösung ab und lässt sie in Weingeist tropfen, und zwar in etwa das doppelte Volumen. Der Niederschlag ist  $\text{FeO}, \text{SO}_3 + \text{HO} + 6 \text{aq.}$  Man sammelt ihn auf einem Filter, süsst ihn mit Weingeist aus und lässt ihn, auf Fliesspapier ausgebreitet, an der Luft trocknen. Wenn er nicht mehr nach Weingeist riecht, hebt man ihn in gut verschlossenen Gefässen auf. — Statt des Eisenvitriols kann man auch sehr gut das schwefelsaure Eisenoxydul-Ammon (S. 112) anwenden. 1,1055 Gramm desselben werden durch 0,1 Gramm Chlor oxydirt.

\*) Dessen Lehrbuch der Titrimethode, I. 322.

\*\*) Durch Auflösen von 4,95 Grm. reiner arseniger Säure und 20 bis 25 Grm. krystallisirtem kohlensaurem Natron in Wasser unter gelindem Kochen und Verdünnen der Lösung zu 1 Liter zu bereiten.

## Ausführung des Versuchs.

Man löst 3,1356 Grm. (d. h.  $4 \times 0,7839$  Grm.) des gefällten Eisenvitriols oder 4,422 Grm. (d. h.  $4 \times 1,1055$  Grm.) schwefelsauren Eisenoxydul-Ammons in Wasser unter Zusatz einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure zu 200 CC. auf, nimmt 50 CC., entsprechend 0,7839 Grm. Vitriol oder 1,1055 Grm. schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammon mittelst einer Pipette heraus, verdünnt mit 150 bis 200 CC. Wasser, säuert die Lösung mit reiner Salzsäure hinlänglich an und tröpfelt nun von der nach §. 225 bereiteten frisch geschüttelten, in einer 50 CC. fassenden Bürette befindlichen Chlorkalklösung so lange zu, bis alles schwefelsaure Eisenoxydul in Oxydsalz übergeführt ist. — Um diesen Punkt zu treffen, bedient man sich eines Tellers, welchen man mit einer Auflösung von Ferridecyankalium besprengt hat, und prüft zuletzt, wenn man sich dem Ziele nähert, nach Zusatz von je zwei Tropfen Chlorkalklösung, ob die Eisenlösung das Ferridecyankalium noch blau fällt, indem man mit dem Rührstabe ein wenig derselben mit einem auf dem Teller befindlichen Tropfen vereinigt. Ist das Ziel erreicht, so liest man ab, wie viel Chlorkalklösung man verbraucht hat. Die verbrauchte hat 0,1 Grm. Chlor enthalten. Die Rechnung ist demnach genau wie in §. 226.

Auch diese Methode gibt ganz gute Resultate, vorausgesetzt, dass die Eisenoxydulsalze oxydfrei und trocken sind.

## Modificationen dieser Methode.

1. Statt des Eisenvitriols kann man sich mit bestem Erfolge auch einer Eisenchlorürlösung bedienen, welche man durch Auflösung von Klavierdraht in Salzsäure (nach S. 230. aa.) bereitet hat. Löst man 0,6316 reines metallisches Eisen, das heisst 0,6335 feinen Klavierdraht (in welchem 99,7 Eisen angenommen werden kann) zu 200 CC., so hat man eine Lösung von ganz demselben Eisengehalt, wie die oben genannte Vitriollösung, d. h. 50 CC. derselben entsprechen 0,1 Chlor. Da es aber unbequem ist, eine bestimmte Menge Eisendraht abzuwägen, so wäge ich lieber etwa 0,15 genau ab, löse, verdünne auf etwa 200 CC., oxydire mit der nach §. 225 bereiteten Chlorkalklösung und berechne das Chlor nach dem Ansatz:  $56 : 35,46 = \text{das angewandte Eisen} : x$ , das gefundene  $x$  ist dann gleich dem in der verbrauchten Chlorkalklösung enthaltenen Chlor. Diese Rechnung erspart man durch folgende Formeln, bei deren Berechnung ich bereits auf den Kohlenstoff des Klavierdrahtes Rücksicht genommen habe.

a. Man multiplicire den abgewogenen Klavierdraht mit 6313 und dividire das Product durch die CC. verbrauchter Chlorkalklösung, so erhält man den Gehalt an Chlor in Gewichtsprocenten. Oder

b. man multiplicire den abgewogenen Klavierdraht mit 19863 und

dividire das Product durch die CC. verbrauchter Chlorkalklösung, so erhält man die chlorometrischen Grade des Chlorkalks (die Anzahl der Liter Chlorgas in Kilogramm). — Diese Methode gibt gute Resultate. Ich habe sie hauptsächlich deshalb angeführt, weil man bei ihrer Anwendung ganz unabhängig von titrirten Flüssigkeiten ist. Sie empfiehlt sich daher namentlich zur Controle und vorzüglich dann, wenn man einmal eine oder zwei Prüfungen zu machen hat.

2. Anstatt das Eisenoxydul oder Chlorür durch den Chlorkalk geradezu zu oxydiren, kann man mit bestem Erfolge auch also operiren. Man wägt etwa 0,3 Grm. Klavierdraht genau ab, löst zu Chlorür, verdünnt die noch stark saure Lösung auf 200 bis 300 CC., lässt 50 CC. der nach §. 225 bereiteten Chlorkalklösung aus einer Bürette unter Umrühren langsam zufließen, und bestimmt zuletzt die Menge des noch unoxydirten Eisens (des aus Chlorür noch nicht in Chlorid übergeführten) mit einer Lösung von saurem chromsaurem Kali, Seite 235. (Bei Anwendung von Chamäleonlösung zu letzterem Zwecke müsste, da die Lösung Chlorwasserstoff enthält, das Seite 425 Gesagte genau berücksichtigt werden.) Man erfährt so die Menge des durch den Chlorkalk oxydirten Eisens und somit, nach den in a. genannten Formeln, Chlorprocente oder chlorometrische Grade des Chlorkalks. — Resultate genau.

#### D. Methode von Bunsen.

Man bringt 10 CC. der nach §. 225 bereiteten Chlorkalklösung (enthaltend 0,1 Chlorkalk) in ein Becherglas, fügt etwa 6 CC. der nach Seite 396  $\gamma$  bereiteten Jodkaliumlösung zu (enthaltend 0,6 KJ), verdünnt mit etwa 100 CC. Wasser, säuert mit Salzsäure an und bestimmt das ausgeschiedene Jod nach §. 146. 1. Da 1 Aeq. Jod 1 Aeq. Chlor entspricht, ergibt sich die Rechnung leicht. — Diese Methode liefert vortreffliche Resultate (vgl. Analytische Belege Nr. 107). — Anstatt das in angegebener Art ausgeschiedene Jod nach §. 146. 1. zu bestimmen, kann man dies natürlich auch nach §. 146. 2. und nach §. 146. 3. thun.

Mit den angeführten ist die Reihe guter chlorometrischer Methoden keineswegs erschöpft. — Man kann z. B. mit vollkommen gutem Erfolg statt einer Eisenoxydullösung von bekanntem Gehalte, wie dies E. Davy \*) empfiehlt, eine tritirte Lösung von Ferrocyankalium verwenden. Nachdem man die Chlorkalklösung zu dem überschüssigen Ferrocyankalium gebracht hat, säuert man mit Salzsäure an und bestimmt den Rest des Ferrocyankaliums mittelst chromsauren Kalis. Das Ende der Reaction ist erreicht, wenn ein herausgenommener Tropfen, mit verdünntem Eisenchlorid auf einer Porzellanplatte zusammengebracht, sich nicht mehr blau oder grün färbt. — Die Bestimmung des noch vorhandenen Ferrocyan-

\*) Phil. Magaz. (4) XXI. 214.

kalin  
sau

Eisen  
chlor  
Eisen  
Die  
hält

prüf  
Chlor  
zeug  
diese  
der  
schw  
sproc

ganr  
Man  
Eisen  
Brau  
dene  
von  
oxyd  
als M  
Wert  
der i  
spric  
eine  
stoffs  
Mn C

keit  
in w

\*  
\*\*  
\*\*\*  
†

kaliums kann ebensogut und bequemer mit einer Lösung von übermangansaurem Kali vollführt werden \*).

Man kann ferner den Chlorkalk zu einer überschüssigen sauren Eisenchlorürlösung setzen, das entstandene Eisenchlorid mittelst Zinnchlorürs nach Seite 241. b. bestimmen und für je 1 Aeq. entstandenes Eisenchlorid 1 Aeq. Chlor in Rechnung bringen ( $2 \text{ Fe Cl} + \text{Cl} = \text{Fe}_2 \text{ Cl}_3$ ). Die Eisenchlorürlösung darf anfangs kein Eisenchlorid enthalten, — enthält sie solches, so ist es zuvor zu bestimmen (vergl. Seite 426.  $\beta$ ).

Die C. Nöllner'sche \*\*) gewichtsanalytische Methode der Chlorkalkprüfung kann ich nicht empfehlen. Sie beruht auf der Zersetzung des Chlorkalks durch unterschwefligsaures Natron und Bestimmung der erzeugten Schwefelsäure als schwefelsaurer Baryt. Die Resultate, welche dieselbe bei mehrfachen Versuchen lieferte, wichen bedeutend von einander und von der Wahrheit ab, je nachdem mehr oder weniger unterschwefligsaures Natron angewandt wurde. Die von Knop \*\*\*) ausgesprochenen Zweifel erwiesen sich somit als vollkommen begründet.

## 6. Prüfung des Braunsteins.

### §. 229.

Der in der Natur vorkommende (oder auch der aus den Chlormanganrückständen künstlich dargestellte) Braunstein ist ein Gemenge von Manganhyperoxyd mit niederen Oxydationsstufen des Mangans, mit Eisenoxyd, Thon u. s. w. — Ausser diesen Verunreinigungen enthält der Braunstein stets Feuchtigkeit und häufig neben dieser chemisch gebundenes Wasser (Hydratwasser). Es ist für den Fabrikanten und Kaufmann von grösstem Interesse, den Gehalt des Braunsteins an reinem Hyperoxyd (oder genauer: den Gehalt an verwendbarem Sauerstoff, ausgedrückt als Manganhyperoxyd) kennen zu lernen, indem von diesem allein sein Werth abhängt. Unter verwendbarem Sauerstoff versteht man aber den, der in dem Braunstein mehr enthalten ist, als dem Manganoxydul entspricht, denn beim Behandeln des Braunsteins mit Salzsäure erhält man eine diesem äquivalente Menge Chlor. 1 Aeq. dieses wirksamen Sauerstoffs entspricht einem Aequivalent Manganhyperoxyd, denn  $\text{Mn O}_2 = \text{Mn O} + \text{O}$ .

Schon de Vry †) machte darauf aufmerksam, von welcher Wichtigkeit für die Gehaltsbestimmung der Braunsteine der Umstand ist, ob und in welcher Art die zur Analyse bestimmten Braunsteinproben getrocknet

\*) Zeitschrift für analyt. Chem. 2. 93.

\*\*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 95. 113.

\*\*\*) Pharmac. Centralblatt 1855. 656.

†) Annal. d. Chem. u. Pharm. 61. 249.

werden, und ich habe später diesem Gegenstande, welcher Veranlassung zu vielen Differenzen gegeben hatte, eine besondere Aufmerksamkeit geschenkt\*). Ich schicke daher den eigentlichen Prüfungsmethoden des Braunsteins eine genaue Angabe voran über die Art, wie die Proben zu trocknen sind.

### I. Das Trocknen der Braunsteinproben.

Bei allen Braunsteinuntersuchungen ist zunächst vorauszusetzen, dass das zur Untersuchung vorliegende Material wirklich den mittleren Durchschnitt der geförderten oder zum Verkaufe bestimmten Erze darstellt. Der Chemiker erhält in der Regel eine kleinere Portion des ziemlich fein gepulverten Durchschnittsmusters überschickt, bei neuen Schürfungen aber werden auch oft eine Anzahl von Stufen übersandt. Soll sich im letztern Falle sein Ausspruch nicht auf ein einzelnes Stück, sondern auf den Durchschnitt der ihm eingehändigten Partie erstrecken, so ist zunächst die ganze in einem eisernen Mörser zu zerstoßen und vollständig durch ein nicht zu feines Sieb zu schlagen. Von dem gleichförmig gemengten, gröblichen Pulver nimmt man einen entsprechenden Theil mittelst eines Löffels weg und stösst denselben in einem Stahlmörser vollständig durch ein feines Sieb. Nachdem man dieses feinere Pulver wiederum innig gemischt hat, nimmt man einige Theelöffel voll (etwa 8 bis 10 Grm.) davon und zerreibt diese nach und nach in einem Achatmörser zu einem so feinen Pulver, dass dasselbe, zwischen den Fingern zerrieben, nicht das kleinste fühlbare Partikelchen mehr enthält. — Mit den schon ziemlich feinen Durchschnittsmustern braucht man in der Regel nur noch die letztere Operation auszuführen.

Es entsteht nun die Frage, bei welcher Temperatur das Braunsteinpulver getrocknet werden soll. Will man alle und jede Feuchtigkeit, aber noch kein Hydratwasser austreiben, so muss man, wie sich aus meinen Versuchen ergibt (Analyt. Belege 108), die Temperatur von 120° C. wählen. Man benutzt alsdann am besten die §. 31 (Fig. 39) beschriebene Trockenscheibe, bringt das feine Braunsteinpulver in eines der Pfännchen und setzt es der genannten Temperatur 1½ Stunden lang aus. — Ist man aber übereingekommen, den Braunstein bei 100° C. zu trocknen, und diese Uebereinkunft ist gegenwärtig fast ohne Ausnahme im Braunsteinhandel üblich geworden, so bringt man das feine Braunsteinpulver in einem flachen Pfännchen von Messing oder Kupfer in ein Wasserbad S. 52 (Fig. 29), und setzt es darin 6 Stunden lang der Temperatur des siedenden Wassers aus. — Kommt man häufig in die Lage, mehrere oder viele Proben zu gleicher Zeit trocknen zu müssen, so bedient man sich am besten kleinerer oder grösserer kupferner Dampfkessel von der Ge-

\*) Dingler's polyt. Journ. Bd. 135, S. 277.

stalt eines etwas flachen, viereckigen Kastens, in welche 4, 6, 12 oder mehr kleine Trockenschränken an der Seite frei eingesetzt sind, so dass sie, mit Ausnahme der vorderen Seite, überall von siedendem Wasser oder Wasserdampf umgeben werden.

Nachdem die Proben wie angegeben getrocknet sind, bringe man sie noch heiss in 12 bis 14 Centimeter lange, 8 bis 10 Millimeter weite, unten zugeschmolzene Glasröhren, verkörke diese und lasse erkalten.

Hat man häufig mehrere Braunsteinsorten neben einander zu prüfen, so ist es anzurathen, die Trockenpfännchen wie die Röhren zu numeriren und die Braunsteine stets aus den Pfännchen in die gleichnamigen Röhren zu bringen.

## II. Die Prüfung des Braunsteins auf seinen Gehalt an Manganhyperoxyd.

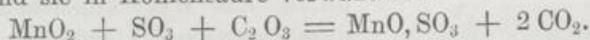
### §. 230.

Von den vielen zur Prüfung des Braunsteins in Vorschlag gekommenen Methoden theile ich nur drei mit. Sie geben sehr sichere und gute Resultate und lassen sich rasch ausführen. Für technische Prüfungen empfiehlt sich namentlich die erstere, welche auch fast überall, wo Braunstein gefördert und verkauft wird, in praktischem Gebrauche ist.

#### A. Verfahren nach Fresenius und Will \*).

Das Princip, auf welchem dasselbe beruht, wurde bereits von Berthier und Thomson angewandt, es ergibt sich aus Folgendem:

a. Wenn man Oxalsäure (oder ein oxalsaures Salz) bei Gegenwart von Wasser und überschüssiger Schwefelsäure mit Manganhyperoxyd zusammenbringt, so bildet sich schwefelsaures Manganoxydul, und es entwickelt sich Kohlensäure, indem der Sauerstoff, den man sich im Manganhyperoxyd als mit Manganoxydul verbunden denken kann, an die Oxalsäure tritt und sie in Kohlensäure verwandelt:



Für je 1 Aeq. des verwendbaren Sauerstoffs (wie man diesen Sauerstoffüberschuss nennen kann), oder, was dasselbe ist, für je 1 Aeq. Manganhyperoxyd, gleich 43,5, erhält man demnach 2 Aeq. Kohlensäure, gleich 44.

b. Wenn man die Operation in einem gewogenen Apparate vornimmt, aus dem nichts als die Kohlensäure entweichen kann, und welcher gleichzeitig ein ganz vollständiges Austreiben derselben gestattet, so ergibt sich aus der Gewichtsabnahme des Apparates die Quantität der

\*) Vergl. das in der Anmerkung S. 729 genannte Werkchen.

entwichenen Kohlensäure, und somit durch eine einfache Rechnung die Menge des vorhandenen Manganhyperoxyds, denn 44 Gewichtstheile Kohlensäure entsprechen 43,5 Manganhyperoxyd. Man hat somit nur nöthig, die gefundene Kohlensäure mit 43,5 zu multipliciren und das Product durch 44 zu dividiren, oder aber man multiplicirt die Kohlensäure einfach mit  $\frac{43,5}{44} = 0,9887$ , um die ihr entsprechende Menge Manganhyperoxyd zu finden.

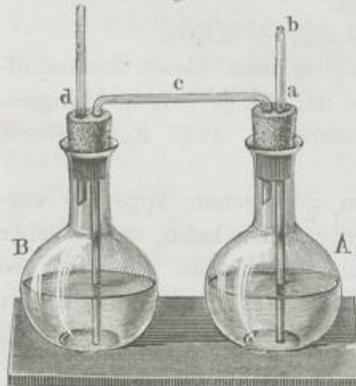
c. Wenn man diese Rechnung vermeiden will, so hat man nur nöthig, ein solches Gewicht Braunstein anzuwenden, welches, wenn es reines Manganhyperoxyd wäre, 100 Theile Kohlensäure liefern würde. Alsdann geben die gefundenen Theile Kohlensäure ohne Weiteres die Theile Hyperoxyd an, welche in 100 Theilen des angewandten Braunsteins enthalten sind. Diese Zahl ist aber, wie sich aus b. ergibt, 98,87.

Nähme man demnach 0,9887 Grm. Braunstein zu einem Versuche, so würden die Centigramme der entwichenen Kohlensäure der unmittelbare Ausdruck für den Procentgehalt des Braunsteins an Hyperoxyd sein. Man würde aber alsdann eine zum genauen Wägen etwas kleine Menge Kohlensäure erhalten. Es ist daher zweckmässiger, ein Multiplum dieser Einheitszahl zu nehmen und die Quantität der erhaltenen Centigramme Kohlensäure durch die nämliche Zahl zu dividiren, mit welcher man die Einheit multiplicirt hat. Als das geeignetste Multiplum für starke (hochgradige) Braunsteine ist das Dreifache oder 2,966 zu betrachten, für schwächere Braunsteine empfehle ich dagegen das Vierfache gleich 3,955 oder Fünffache gleich 4,9435.

Nach dem Vorausgeschickten ist nun die Ausführung ohne Weiteres verständlich.

Man bedient sich dazu des in Fig. 170 abgebildeten Apparates, den wir Seite 363 bereits kennen gelernt haben. Das Kölbchen A fasse, bis an den Hals gefüllt, etwa 120 CC., B kann etwas kleiner sein und etwa 100 CC. fassen. Letzteres wird mit englischer Schwefelsäure zur

Fig. 170.



Hälfte angefüllt. Die Röhre a ist bei b durch ein Wachskügelchen oder auch durch ein ganz kleines Stückchen Kautschukschlauch, in dessen anderer Oeffnung ein kurzes Stückchen Glasstab steckt, verschlossen.

Man tarirt jetzt auf einer feinziehenden Wage ein Uhrglas, nachdem man, je nach Umständen (siehe oben) 2,966, — 3,955 oder 4,9435 Grm. hineingelegt hat, entfernt dann die Gewichte und ersetzt sie durch Braunstein, welchen man vorsichtig und unter gelin-

dem Anklopfen mit dem Finger aus dem Röhrechen schüttet, bis das Gleichgewicht der Wage vollkommen hergestellt ist. Den so abgewogenen Braunstein bringt man mittelst eines Kartenblattes in das Kölbchen *A*, fügt 5 bis 6 Grm. zerriebenen, neutralen, oxalsauren Natrons oder etwa 7,5 Grm. zerriebenen, neutralen, oxalsauren Kalis und so viel Wasser zu, dass das Kölbchen ungefähr zu einem Drittel voll wird. Man dreht nunmehr den Stopfen auf *A* ein und tarirt den Apparat mit Hülfe von Schrotten, zuletzt mit Stanniolstreifen (welche Tarirmittel man in ein geeignetes Gefäss, nicht direct auf die Wagschale, legt) auf einer starken, aber dabei feinziehenden und guten Wage. Die Tara wird bezeichnet und einstweilen unter einer Glasglocke aufbewahrt.

Nachdem man sich von dem Schluss des Apparates überzeugt hat (s. S. 363), veranlasst man, indem man mittelst eines Kautschukschlauches aus *d* etwas Luft aussaugt und somit die Luft in *B* wie in *A* verdünnt, dass beim Aufhören des Saugens Schwefelsäure nach *A* herüberfließt. Die Entwicklung der Kohlensäure beginnt sogleich und zwar äusserst gleichmässig. Wird sie schwächer, so lässt man wiederum etwas Schwefelsäure herüberfliessen, und fährt auf gleiche Weise fort, bis aller Braunstein zersetzt ist, was, wenn derselbe recht fein gepulvert war, höchstens einen Zeitaufwand von 5 Minuten erfordert. Die vollständige Zersetzung ergibt sich einerseits daraus, dass sich auch bei Ueberschuss von Schwefelsäure keine Kohlensäure mehr entwickelt, andererseits darf sich auf dem Boden von *A* kein schwarzes Pulver mehr zeigen \*). Zuletzt lässt man etwas mehr Schwefelsäure nach *A* herüberfliessen, damit sich die darin befindliche Flüssigkeit stark erhitze und die noch in dieser aufgelöste Kohlensäure vollständig ausgetrieben werde, lüftet dann das Wachstöpfchen oder den Kautschukverschluss auf *b* und saugt langsam die Luft aus *d*, bis die letzte nicht mehr nach Kohlensäure schmeckt, lässt den Apparat vollständig in der Luft erkalten, stellt ihn auf die Wage, bringt auf die andere Schale die Tara und legt Gewichte zu dem Apparate bis zum Gleichgewicht. Die Anzahl der aufgelegten Centigramme, dividirt durch 3, 4 oder 5 (je nachdem man das dreifache, vierfache oder fünffache Gewicht von 0,9887 Grm. genommen hatte), ist gleich dem Procentgehalte des Braunsteins an Hyperoxyd.

Da das Abwägen des Braunsteins im offenen Uhrglase, welches, wenn eine bestimmte Menge abgewogen werden soll, nicht wohl zu vermeiden ist, einen geringen Fehler veranlassen kann, weil der getrocknete Braunstein wieder Wasser aus der Luft aufnimmt, so ziehe ich es bei Analysen, bei denen es auf einen hohen Grad der Genauigkeit ankommt, vor, eine unbestimmte Menge Braunstein abzuwägen und dann aus der gefundenen Kohlensäure das Resultat nach dem oben entwickelten Ansätze zu berechnen. Man wäge zu dem Ende das mit dem getrockneten

\*) Wurde der Braunstein in einem eisernen Mörser fein gerieben, so bleiben oft einzelne schwarze Punkte (Eisentheilchen) sichtbar.

Braunstein gefüllte verstopfte Röhren, schütte dann eine entsprechende Menge in das Kölbchen *A* und wäge das Röhren wieder. Damit man die gewünschten Mengen von 3 bis 5 Grm. (je nach der Stärke des Braunsteins) leichter trifft, kann man sich am Röhren Feilstriche anbringen, welche die genannten Quantitäten annähernd bezeichnen.

Die Resultate, welche man nach diesem Verfahren gewinnt, zeichnen sich durch ausserordentliche Genauigkeit und Uebereinstimmung aus, und es wäre mir ein Leichtes, viele Hunderte von Beispielen anzuführen, in denen zwei Analysen eines und desselben Braunsteins um höchstens 0,2 Proc. differirt haben. Grössere Differenzen gestatte ich daher nie, und weichen zwei Proben um mehr als 0,2 Proc. ab, so muss eine dritte vorgenommen werden. Wem es nicht gelingt, so übereinstimmende Resultate zu erzielen, dem fehlt es entweder an der nöthigen Geschicklichkeit oder an der erforderlichen Geduld, um die Abkühlung des Apparates abzuwarten, oder endlich an hinlänglich guten Wagen und Gewichten. Dass ausserdem richtiges Trocknen und Zerreiben, sowie Reinheit des oxalsauren Alkalis vorausgesetzt werden muss, bedarf keiner weiteren Erwähnung.

Kommt man sehr oft in die Lage, Braunsteinanalysen ausführen zu müssen, so ist es bequem, das Aussaugen der Kohlensäure mittelst eines Aspirators vorzunehmen. Bei sehr feuchter Luft kann man den übrigens sehr geringen Fehler, welcher daraus hervorgeht, dass der Wassergehalt der durch den Apparat gesaugten Luft in diesem zurückbleibt, dadurch vorbeugen, dass man das Ende der Röhre *b* während des Durchsaugens mit einem Chlorcalciumrohre verbindet.

Enthalten Braunsteinsorten kohlensaure alkalische Erden, wie dies bei denen gewisser Fundorte zuweilen der Fall ist, so würde natürlich das beschriebene Verfahren, unverändert angewandt, ein unrichtiges Resultat liefern. Man prüfe daher eine Probe des gepulverten Braunsteins durch Kochen mit Wasser und nachherigen Zusatz von Salpetersäure, ob durch entweichende Kohlensäure ein irgend erhebliches Aufbrausen entsteht. Ist dies der Fall, so ändert man das zuvor beschriebene Verfahren nach dem zweckmässigen Vorschlage Röhr's\*) auf folgende Weise ab:

Nachdem die abgewogene Braunsteinprobe in das Kölbchen *A* gebracht ist, übergiesst man sie darin mit soviel Wasser, dass das Kölbchen etwa zum vierten Theile voll wird, fügt einige Tropfen verdünnte Schwefelsäure (1 Gew.-Thl. englische Schwefelsäure zu 5 Gew.-Thln. Wasser) hinzu und erwärmt unter Umschwenken am besten im Wasserbade. Nach einiger Zeit taucht man ein Glasstäbchen ein und prüft, ob die Flüssigkeit stark sauer reagirt. Ist dies nicht der Fall, so setzt man noch etwas Schwefelsäure zu. Nachdem durch längeres Erhitzen der angesäuerten Flüssigkeit alle kohlensauren Salze zersetzt sind, neutralisirt man die

\*) Zeitschrift f. analyt. Chem. 1.

überschüssige Säure mit kohlenensäurefreier Natronlauge vollständig, lässt erkalten, setzt die übliche Menge oxalsauren Natrons zu und verfährt wie angegeben.

Hat man keine kohlenensäurefreie Natronlauge zur Hand, so kann man auch das oxalsaure Natron oder Oxalsäure (etwa 3 Grm.) in ein kleines Glasröhrchen bringen und dieses mittelst eines eingeklemmten Fadens im Kölbchen *A* aufhängen. Nach dem Tariren des Apparates und nachdem man sich von dem Schlusse desselben überzeugt hat, lässt man das Röhrchen in die Flüssigkeit fallen und verfährt alsdann wie oben angegeben.

Anstatt die Kohlenensäure aus dem Gewichtsverlust des Apparates zu bestimmen, kann man sie auch sehr gut nach dem Seite 367 e. beschriebenen Verfahren bestimmen (wie dies Kolbe empfiehlt). Man bringt in den Zersetzungskolben Braunstein und verdünnte Schwefelsäure und lässt durch das Trichterrohr eine Lösung von Oxalsäure, nöthigenfalls auch noch verdünnte Schwefelsäure einfließen. Enthalten die Braunsteine kohlen-saure Erden, so lässt sich mit Hilfe dieses Verfahrens auf bequeme Weise erst die Kohlenensäure dieser, dann die aus Oxalsäure durch Braunstein entwickelte bestimmen. — Dass man zur Absorption grösserer Mengen Kohlenensäure das Schwefelsäureröhrchen *g* (Seite 367) zweckmässig durch einen Geissler'schen Kaliapparat ersetzt, habe ich Seite 691 bereits angeführt.

#### B. Verfahren nach Bunsen.

Man wägt etwa 0,4 Grm. des höchst fein gepulverten Braunsteins ab, übergiesst ihn in dem in §. 130 Fig. 66 abgebildeten Kölbchen *d* mit rauchender reiner Salzsäure und verfährt genau wie bei der Analyse chromsaurer Salze. Man kocht, bis aller Braunstein gelöst und alles Chlor ausgetrieben ist, was nach einigen Minuten der Fall sein wird. Je 1 Aeq. ausgeschiedenen und nach §. 146. 1. zu bestimmenden Jods entspricht 1 Aeq. entwickelten Chlors, folglich 1 Aeq. Manganhyperoxyd. Die Methode gibt in geübter Hand, aber auch nur in solcher, sehr gute Resultate.

Ich empfehle zur Auflösung des Braunsteins und zur Absorption des ausgetriebenen Chlors durch Jodkaliumlösung den Seite 386 beschriebenen und in Fig. 75 dargestellten Apparat und zur Bestimmung des ausgeschiedenen Jods die in §. 146. 3. angegebene Methode.

#### C. Verfahren mittelst Eisens.

Man löst in einem kleinen schief liegenden Kolben mit langem Halse eine genau abgewogene Menge von Klavierdraht (etwa 1 Grm.) in reiner, mässig starker Salzsäure auf, wirft alsdann die in einem kleinen Röhrchen abgewogene Menge Braunstein (etwa 0,6 Grm.) sammt dem

Röhrchen in den Kolben und erhitzt vorsichtig, bis zur Lösung des Braunsteins. Hierbei werden durch 1 Aeq. Manganhyperoxyd 2 Aeq. zu Chlorür gelösten Eisens in Chlorid verwandelt. Sobald die Auflösung beendigt, verdünnt man den Inhalt des Kolbens mit Wasser, lässt abkühlen, spült in ein Becherglas und bestimmt das noch als Chlorür vorhandene Eisen mit chromsaurem Kali (Seite 235. b.). Aus der Differenz ergibt sich alsdann die Menge Eisen, welche vermittelt des Braunsteins aus Chlorür in Chlorid übergegangen ist\*). Multiplicirt man letztere mit  $\frac{43,5}{56} = 0,7768$ , so erhält man die Menge des Hyperoxyds, welche in dem zersetzten Braunstein enthalten war. — Auch diese Methode liefert, vorsichtig ausgeführt, sehr gute Resultate. Will man den Ueberschuss des Eisenchlorürs mittelst übermangansauren Kalis ermitteln, so ist — da die Lösung Chlorwasserstoff enthält — das S. 425 Gesagte wohl zu berücksichtigen.

Der Grund, weshalb sich die in C. beschriebene Methode weniger als die erste zur Anwendung in der industriellen Praxis eignet, liegt hauptsächlich darin, dass mit viel kleineren Braunsteinmengen gearbeitet werden muss. Es gehört somit eine weit grössere Genauigkeit im Wägen und Arbeiten dazu, um eben so richtige Resultate zu erhalten als nach der Methode I. — Statt des metallischen Eisens kann man sich auch abgewogener Mengen reinen Eisenvitriols (§. 228) oder schwefelsauren Eisenoxydul-Ammons bedienen.

### III. Die Prüfung des Braunsteins auf seinen Gehalt an Feuchtigkeit.

#### §. 231.

Beim Einkauf und Verkauf von Braunstein wird in der Regel ein gewisser Gehalt desselben an Feuchtigkeit vorausgesetzt, und gewöhnlich wird eine Grenze festgestellt, welche der Feuchtigkeitsgehalt nicht übersteigen darf. Gilt es nun, denselben zu bestimmen, so muss als Regel aufgestellt werden, dass das Austreiben der Feuchtigkeit bei derselben Temperatur vorzunehmen ist, welche man auch beim Trocknen des Braunsteins zum Behufe der Analyse (§. 229. I.) gelten lässt.

Da der Braunstein beim Zerstossen und Zerreiben seinen Feuchtigkeitsgehalt ändern kann, so wähle man zur Wasserbestimmung eine grössere Probe des nicht weiter zerkleinerten Minerals. Das Trocknen ist fortzusetzen, bis eine weitere Gewichtsabnahme nicht mehr erfolgt, was bei 100° C. erst nach 6 Stunden, bei 120° C. aber in der Regel nach 1½ Stunden der Fall ist.

\*) Bei Versuchen, bei welchen es auf einen hohen Grad von Genauigkeit ankommt, vergesse man nicht, die abgewogenen Eisendrahtmengen mit 0,997 zu multipliciren, weil im Klavierdraht nur 99,7 Proc. Eisen anzunehmen sind.

Soll der Feuchtigkeitsgehalt eines Braunsteins nicht an dem Orte bestimmt werden, wo der Haufen gelagert ist, so muss die Durchschnittsprobe in eine vollkommen trockene und gut verstopfte starke Flasche verpackt werden.

#### IV. Prüfung des Braunsteins auf die Salzsäuremenge, welche er zu vollständiger Zersetzung erfordert.

##### §. 232.

Braunsteine von gleichem Gehalte an verwendbarem Sauerstoff oder, wie man es gewöhnlich ausdrückt, an Hyperoxyd können ganz verschiedener Mengen Salzsäure bedürfen, um so zersetzt und gelöst zu werden, dass man ein ihrem verwendbaren Sauerstoff entsprechendes Quantum Chlor erhält; — so wird ein Braunstein, der aus 60 Proc. Manganhyperoxyd und 40 Proc. Sand und Thon besteht, nur so viel erfordern, dass auf 1 Aeq. verwendbaren Sauerstoff 2 Aeq. Chlorwasserstoff kommen, während ein gleichstarker weit mehr von dem letzteren bedarf, wenn er niedere Oxyde des Mangans, Eisenoxyd oder kohlen sauren Kalk enthält.

Soll nun die Menge der zur Zersetzung erforderlichen Salzsäure bestimmt werden, so empfehle ich folgendes Verfahren:

Man stelle den Gehalt von 10 CC. einer mässig starken Salzsäure (specif. Gewicht etwa 1,10) mit Kupferoxydammoniaklösung fest (§. 216), erwärme darauf 10 CC. derselben Säure mit einer abgewogenen Menge des zu prüfenden Braunsteins (etwa 1 Grm.) in einem kleinen langhalsigen Kolben, in dessen Hals eine etwa 3 Fuss lange Glasröhre eingepasst ist. Den Kolben befestigt man so, dass die Röhre schief aufwärts gerichtet ist und erwärmt alsdann seinen Inhalt gelinde. Sobald der Braunstein zersetzt ist, erhitzt man kurze Zeit etwas stärker, so dass das noch gelöste Chlor entweicht, setzt aber das Erhitzen nicht länger fort als eben nöthig, um jeden erheblichen Verlust an Salzsäure zu vermeiden. Nach dem Erkalten verdünnt man den Inhalt des Kolbens mit Wasser und titrirt die noch frei vorhandene Salzsäure wiederum mit Kupferoxydammoniaklösung. Aus der Differenz beider Titrirungen ergibt sich die Salzsäuremenge, welche zur Zersetzung des Braunsteins genügt hat.

#### 7. Analyse des Kochsalzes.

##### §. 233.

Ich wähle dies Beispiel, um zu zeigen, wie man auf eine genaue und dabei ziemlich rasche Art solche Salze analysirt, welche neben einem

vorwaltenden Hauptbestandtheil kleine Mengen anderer Substanzen enthalten.

a. Das Salz wird gleichförmig zerrieben und in ein mit einem Glasstopfen versehenes Pulverglas gebracht.

b. Man wägt 10 Grm. ab, löst sie in einem Becherglase durch Digestion mit Wasser auf, filtrirt die Flüssigkeit in einen 500 CC. fassenden Messkolben und wäscht den meistens bleibenden geringen Rückstand vollkommen aus, zuletzt füllt man den Kolben bis zum Theilstrich mit Wasser an und schüttelt.

Bleiben beim Auflösen kleine, feste, weisse Körner von Gyps zurück, so bringt man dieselben in eine Reibschale, reibt sie fein, setzt Wasser zu, giesst nach geeigneter Digestion das helle aufs Filter ab, reibt aufs Neue fein etc., bis zu deren Lösung.

c. Den getrockneten unlöslichen Rückstand glüht und wägt man und unterwirft ihn dann einer qualitativen Prüfung, die sich namentlich auch darauf zu erstrecken hat, ob der Rückstand gänzlich frei von Gyps ist.

d. Von der nach b. bereiteten Lösung misst man hinter einander folgende Mengen ab:

für e	50 CC.	entsprechend	1 Grm.	Kochsalz,
" f	150 "	"	3 "	"
" g	150 "	"	3 "	"
" h	50 "	"	1 "	"

e. Man bestimmt in den abgemessenen 50 CC. das Chlor nach §. 141. I. a. oder b.

f. Man bestimmt in den abgemessenen 150 CC. die Schwefelsäure nach §. 132. I. 1.

g. Man bestimmt in den abgemessenen 150 CC. Kalk und Magnesia nach §. 154. B. 6 (32).

h. Man versetzt die 50 CC. in einer Platinschale mit etwa  $\frac{1}{2}$  CC. reiner concentrirter Schwefelsäure und verfährt nach §. 98. 1. Der neutrale Rückstand enthält die schwefelsauren Salze des Natrons, Kalks und der Magnesia; zieht man davon die sich aus g. ergebenden Mengen der beiden letzteren ab, so findet man die des schwefelsauren Natrons.

i. Man bestimmt in einer neu abgewogenen Menge des Salzes das Wasser nach §. 35. a.  $\alpha$  (letzter Satz).

k. Sollen Brom, oder sollen andere Substanzen, die nur in höchst geringen Spuren im Kochsalz vorkommen, bestimmt werden, so verfährt man nach den bei der Mineralwasseranalyse angegebenen Methoden.

## 8. Analyse des Schiesspulvers\*).

## §. 234.

Das Schiesspulver besteht bekanntlich aus Salpeter, Schwefel und Kohle, und enthält im gewöhnlichen Zustande stets eine kleine Menge Feuchtigkeit. Häufig wird bei der Analyse nur eine Bestimmung der drei genannten Bestandtheile sowie der Feuchtigkeit beabsichtigt, nicht selten aber soll die Untersuchung auch auf die Beschaffenheit der Kohle, auf deren Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Sauerstoff- und Aschengehalt, ausgedehnt werden.

Ich gebe im Folgenden 1) ein Verfahren an, bei welchem die verschiedenen Bestandtheile in besonderen Pulverportionen bestimmt werden, wobei dann wieder die Wahl bleibt, die einzelnen Bestandtheile nach einer oder der anderen von den angegebenen Methoden zu bestimmen, —

2) das von Link angewandte Verfahren, wobei alle Bestandtheile in einer und derselben Pulvermenge bestimmt werden.

Es scheint mir unmöglich, von vorn herein und für alle Fälle zu erklären, die oder jene Methode sei unzweifelhaft die beste; ich verzichte daher auch auf einen solchen Ausspruch und überlasse es dem Einzelnen sich die Methoden auszuwählen, welche seinen speciellen Zwecken am besten genügen.

1. Verfahren, wobei die einzelnen Bestandtheile in besonderen Pulvermengen bestimmt werden.

a. *Bestimmung der Feuchtigkeit.*

Man wägt 2 bis 3 Grm. des nicht zerriebenen Pulvers zwischen zwei gut schliessenden Uhrgläsern und trocknet bis zu constant bleibendem Gewichte im Exsiccator oder bei gelinder, 60° C. nicht übersteigender Wärme bis zu constant bleibendem Gewichte. Wägt man das Pulver in einer an einem Ende ausgezogenen und mit einem ausgeglühten Asbestpfropfen versehenen Glasröhre, so kann man das Trocknen durch Anwendung eines langsamen Stromes trockener Luft beschleunigen, vergl. Seite 767. 2.

b. *Bestimmung des Salpeters.*

Man bringt eine genau abgewogene Quantität des Pulvers (etwa 5 Grm.) in ein mit Wasser befeuchtetes Filter, benetzt das Pulver mit so

\*) Genaue Angaben, betreffend die Bestimmung des specifischen Gewichtes des Schiesspulvers hat Heeren geliefert. (Mittheilungen des Gewerbevereins für Hannover 1856. 168 bis 178; — Polyt. Centralbl. 1856. 1811.)

viel Wasser, als es einsaugen kann, und laugt nach einiger Zeit den Salpeter durch oft wiederholtes Aufgiessen kleiner Mengen heissen Wassers vollständig aus. Die erst ablaufende Salpeterlösung fängt man in einer kleinen gewogenen Platinschale auf, das Waschwasser in einem Becherglase oder einer kleinen Kochflasche. Man verdampft alsdann die Salpeterlösung vorsichtig, indem man von Zeit zu Zeit von der verdünnten Lösung nachgiesst, erhitzt den Rückstand vorsichtig bis zum beginnenden Schmelzen und wägt ihn\*). — Wenn man Kohle und Schwefel auf einem bei 100° C. getrockneten und gewogenen Filter abfiltrirt, das Filter sammt Inhalt nach dem Auswaschen bei 100° C. trocknet, wägt und die Gewichtszunahme des Filters sammt der nach a. gefundenen Feuchtigkeit (nachdem dieselbe auf die in b. genommene Pulvermenge berechnet worden) von dieser letzteren abzieht, so erhält man aus der Differenz den Salpeter nochmals als Controle. Da aber durch dieses Verfahren die Methode umständlicher wird, und eine genaue Uebereinstimmung nicht erwartet werden darf, sofern ein Trocknen des Schwefels bei 100° C. einen kleinen Verlust an Schwefel mit sich bringt, so kann ich zu dieser Controle nicht rathen.

c. *Bestimmung des Schwefels.*

α. *Durch Ueberführung in Schwefelsäure auf nassem Wege.*

aa. Man oxydirt 2 bis 3 Grm. des Pulvers mit concentrirter reiner Salpetersäure und chlorsaurem Kali, welches letztere in kleinen Portionen zuzufügen ist. Man erhält dabei die Flüssigkeit in gelindem Sieden. Da bei dieser Operation, wenn man sie lange genug fortsetzt, in der Regel sowohl der Schwefel als auch die Kohle vollständig oxydirt werden, so erhält man schliesslich eine klare Lösung. Man verdampft dieselbe mit überschüssiger reiner Salzsäure im Wasserbade zur Trockne, filtrirt, sofern ungelöste Kohle dies nöthig machen sollte, und bestimmt die Schwefelsäure nach §. 132. I. 1.

bb. Man kocht etwa 1 Grm. des Pulvers in einem kleinen Glaskolben mit einer concentrirten Lösung von reinem übermangansaurem Kali und fügt von Zeit zu Zeit von letzterem zu, bis die Flüssigkeit eine bleibende violette Färbung angenommen hat. — Es ist nunmehr sämtlicher Schwefel zu Schwefelsäure und sämtliche Kohle zu Kohlensäure oxydirt. Man fügt reine Salzsäure zu, erhitzt bis das ausgeschiedene Manganhyperoxyd gelöst und das Chlor ausgetrieben ist, verdünnt und fällt die Schwefelsäure mit Chlorbaryum, §. 132. I. 1. (Cloëz u. Guignet\*\*).

\*) Um den Salpetergehalt auf eine rasche und für technische Zwecke hinlänglich genaue Weise zu ermitteln, kann man sich auch eines Aräometers bedienen, welches die Gewichtsprocente Salpeter anzeigt, wenn eine gewisse Menge Pulver in einer bestimmten Menge Wasser gelöst worden ist. — Eine auf dasselbe Princip sich gründende Methode von Uchatius findet sich in den Wiener akad. Ber. X. 748, daraus in Annal. d. Chem. u. Pharm. 88. 395.

\*\*\*) Compt. rend. t. 46. p. 1110; — Journ. f. prakt. Chem. 75. 175.

β. Durch Ueberführung in Schwefelsäure auf trockenem Wege.

Man mengt 1 Theil (etwa 1 bis 1,5 Grm.) des fein geriebenen Pulvers mit der gleichen Menge wasserfreien, reinen (schwefelsäurefreien) kohlen-sauren Natrons, mischt alsdann 1 Theil reinen Salpeter und 6 Theile reines und trockenes Kochsalz zu (die Mischung muss sehr innig sein) und erhitzt das Gemenge in einem Platintiegel, bis die Verbrennung erfolgt und die Masse somit weiss geworden ist. Dann löst man die geschmolzene Salzmasse in Wasser, säuert mit Salzsäure an und fällt die durch Oxydation des Schwefels entstandene Schwefelsäure mit Chlorbaryum, §. 132. I. 1. (Gay-Lussac).

γ. Durch Extraction mit Schwefelkohlenstoff und Wägung des Schwefels. Siehe das Link'sche Verfahren unter 2.

d. Bestimmung der Kohle.

Man digerirt eine abgewogene Menge des Pulvers wiederholt mit Schwefelammonium, bis aller Schwefel gelöst ist, sammelt die Kohle auf einem bei 100° C. getrockneten Filter, wäscht sie erst mit schwefelammoniumhaltigem, dann mit reinem Wasser aus, trocknet sie bei 100° C. und wägt.

Die so erhaltene Kohle muss unter allen Umständen nach einer der in c. α. oder β. angegebenen Methoden auf einen Schwefelgehalt geprüft, und eventuell in einem aliquoten Theile der bei der Extraction ungelöst gebliebene Schwefel bestimmt werden. Man kann die Kohle ferner in Betreff ihres Verhaltens zu Kalilauge prüfen (in welcher Rothkohle theilweise löslich ist) oder auch einen aliquoten Theil der Elementaranalyse nach §. 188. unterwerfen. Man trocknet zu letzterem Behufe zunächst eine Probe der bei 100° C. getrockneten Kohle bei 190° C. (Weltzien). Erleidet die bei 100° C. getrocknete Kohle bei dem schärferen Trocknen eine Gewichtsabnahme, so ist letztere, auf Procente des Pulvers berechnet, von der Gesamtkohle abzuziehen und der Feuchtigkeit zuzuzählen.

Durch Schwefelkohlenstoff lässt sich der Schwefel nicht ganz vollständig extrahiren, vgl. das Link'sche Verfahren unter 2. — Gilt es, die Kohle nicht bloss im Ganzen, sondern auch in Betreff ihrer Elementarbestandtheile kennen zu lernen, so dürfte das unter 2. zu beschreibende Verfahren sich besonders empfehlen, da hierbei die Kohle verändernde Einwirkungen möglichst, jedenfalls mehr als bei der Extraction des Schwefels durch Schwefelammonium, vermieden werden.

2. Verfahren, wobei alle Bestandtheile des Schiesspulvers in einer Portion bestimmt werden, nach Link\*).

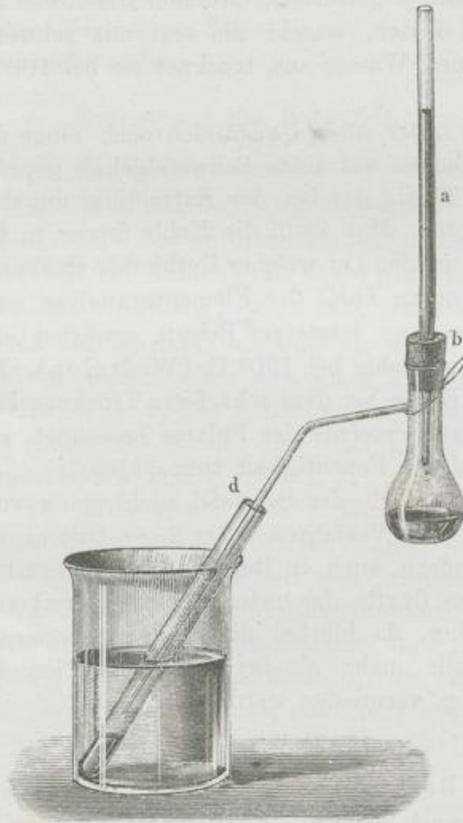
Man bedient sich bei dieser Methode einer 0,9 Cm. im Lichten weiten, 14 Cm. langen, im Drittel ihrer Länge zu einer 0,2 Cm. weiten

\*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 109. 53.

Spitze ausgezogenen Glasröhre, die, wo der weite Theil in den ausgezogenen übergeht, mit einem 1,5 Cm. hohen, ausgeglühten, locker eingestampften Asbestpfropf versehen wird. Die Röhre wird erst so, dann mit dem zerriebenen Schiesspulver (etwa 3 Grm.) gefüllt, gewogen. Man erfährt so die Menge des Pulvers genau. — Man leitet jetzt bei gewöhnlicher Temperatur durch die Röhre einen vollkommen trockenen Luftstrom, bis keine Gewichtsabnahme mehr erfolgt (etwa 10 Stunden lang) und erfährt aus der Differenz der Gewichte die Menge der Feuchtigkeit im zerriebenen Pulver\*).

Man steckt jetzt die Röhre *a* (Fig. 171) mittelst des Korkes *b* auf das gewogene etwa 24 CC. fassende Kölbchen *c* und übergiesst das Pulver mit sorgfältig rectificirtem Schwefelkohlenstoff, welcher rasch und klar nach *c* abfließt. Sobald durch Wiederholung dieses Auswaschens das Kölbchen zu etwa ein Drittel angefüllt ist, erhitzt man dasselbe in

Fig. 171.



einem 70 bis 80° C. warmen Wasserbade und destillirt hierdurch den Schwefelkohlenstoff in die trockene Vorlage *d*. Das Destillat dient zur Wiederholung der Extraction. Nach etwa 6maligem Aufgiessen von je 8 CC. Schwefelkohlenstoff ist aller extrahirbare Schwefel aus dem Pulver entfernt. Der in *c* zurückbleibende Schwefel wird vorsichtig bis eben zum Schmelzen erhitzt, etwa noch in dem Kölbchen vorhandener Schwefelkohlenstoffdampf nach dem Erkalten durch einen trockenen Luftstrom verdrängt und dann das Kölbchen gewogen.

Die das extrahirte Pulver enthaltende Röhre wird jetzt wieder mit der Aspiratorvorrichtung verbunden und bei 100° C. so lange trockene Luft durchgesaugt, bis keine Gewichtsabnahme

\*) Diese Menge ist, weil das Pulver beim Zerreiben ein wenig Feuchtigkeit anziehen kann, öfters etwas grösser als die im unzerriebenen Pulver, weshalb eine Correction in dieser Hinsicht nothwendig wird, siehe unten.

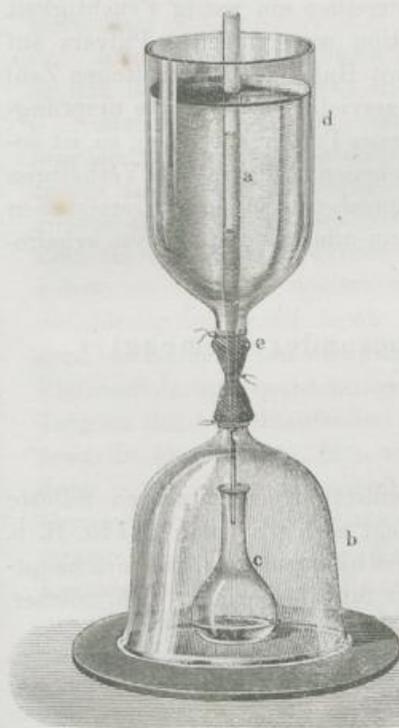
mehr  
dem d  
ausge  
bei ge  
Man e  
die M  
gefunde  
U  
tenen  
selben  
die M  
theils.  
bestim  
mit Cl  
dann  
Quant  
Schwe  
I  
stoff s  
Zu\* de  
mittel

mehr erfolgt. Die Differenz zwischen dem so erhaltenen Gewicht und dem der Röhre mit dem trockenen nicht extrahirten Pulver ist gleich dem ausgezogenen Schwefel, sammt der sehr geringen Wassermenge, welche das bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete Pulver bei 100° C. weiter abgibt. Man erfährt diese kleine Menge, indem man von der gedachten Differenz die Menge des direct gefundenen Schwefels abzieht. Sie ist der anfangs gefundenen Feuchtigkeit anzurechnen.

Um nun die kleine Menge des im ausgezogenen Pulver noch enthaltenen Schwefels zu bestimmen, schüttet man einen aliquoten Theil desselben (0,5 bis 0,7 Grm.) heraus, wägt die Röhre wieder und erfährt so die Menge des ausgeschütteten wie des in der Röhre gebliebenen Antheils. Jenen oxydirt man mit Königswasser, dampft mit Salzsäure ab, bestimmt die geringe Menge entstandener Schwefelsäure durch Fällung mit Chlorbaryum, berechnet aus dem schwefelsauren Baryt den Schwefel, dann dessen Menge vom Theil aufs Ganze. Die so erhaltene geringe Quantität (nach Link etwa 0,1 Procent) wird der direct gewogenen Schwefelmenge zugezählt.

In dem in der Röhre gebliebenen Theil des mit Schwefelkohlenstoff ausgezogenen Pulvers wird nun zunächst der Salpeter bestimmt. Zu dem Ende befestigt man das Rohr *a* (Fig. 172) nebst dem Gefässe *d* mittelst der Kautschukverbindung *e* luftdicht an der Luftpumpenglocke *b*,

Fig. 172.



Presenius, quantitative Analyse.

übergießt den Inhalt von *a* mit kaltem Wasser und saugt dasselbe durch äusserst langsames Auspumpen der Glocke an, so dass es tropfenweise in das Kölblchen *c* gelangt. Diese Operation wird, um das Auskrystallisiren von Salpeter an der Spitze der Röhre *a* zu vermeiden, mit allmählich immer wärmerem bis zu möglichst heissem Wasser wiederholt, wobei das Gefäss *d* mit entsprechend warmem Wasser zu füllen ist. Auf diese Weise lassen sich 2 Grm. Pulver mit 18 bis 24 CC. Wasser vollständig vom Salpeter befreien, und es werden so die Fehler vermieden, welche bei Anwendung grosser Wassermengen dadurch eintreten, dass diese merkliche Mengen organischer Materien aus der Kohle extrahiren.

Die Salpeterlösung wird in einem Platintiegel eingedampft, der

Rückstand bei 120° C. getrocknet, gewogen und, da er nur aus einem Theile des Salzes stammt, vom Theil aufs Ganze berechnet.

Man schiebt jetzt den Asbestpfropf, um ihn aufzulockern, mittelst eines Platindrahtes etwas empor und trocknet die zurückgebliebene Kohle bei 100 °C. in einem Strome trockener Luft. Beträgt das Gewicht der Kohle eine Kleinigkeit mehr als die Differenz zwischen dem Gewicht des Salpeters sammt der Kohle, weniger dem des direct gefundenen Salpeters, so ist diese Differenz dadurch bedingt, dass die reine Kohle das Wasser fester zurückhält als die mit Salpeter gemengte. Diese kleine Differenz (von 1 oder 1,5 Milligramm) ist daher als der Kohle noch anhaftendes Wasser zu betrachten und von dem bei der Elementaranalyse zu erhaltenden Wasser abzuziehen.

Zum Behufe der Verbrennung mischt man die Kohle in der Röhre mit etwas chromsaurem Bleioxyd, schneidet die ausgezogene Spitze ab, verschiebt und mischt den Asbestpfropf mit dem Inhalte so lange, bis ein Luftstrom frei über die Masse wegstreichen kann, schiebt das Ganze in eine mit oxydirten Kupferspänen auf geeignete Art angefüllte Verbrennungsröhre, und verbrennt wie üblich unter Anwendung eines Sauerstoffstromes (§. 178). Die erhaltenen Mengen von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff (einschliesslich einer geringen Menge Asche) sind ebenso wie der Salpeter vom Theil aufs Ganze zu berechnen.

Will man nun auch noch den sehr geringen Fehler corrigiren, der dadurch entsteht, dass das Pulver beim Zerreiben ein wenig Feuchtigkeit anzieht, so trocknet man eine neue Portion unzerriebenen Pulvers auf die oben angegebene Art und berechnet mit Hülfe der so erhaltenen Zahl die Menge des ursprünglichen Pulvers im zerriebenen. Hat das ursprüngliche 0,5 Wasser geliefert, also 99,5 trockenes Pulver enthalten, so ist somit das Gewicht des getrockneten zerriebenen Pulvers im Verhältniss 99,5 : 100 zu erhöhen, um die ihm entsprechende Menge unzerriebenen Pulvers zu erfahren; auf diese sind alsdann alle bei der Analyse erhaltenen Gewichte zu beziehen.

### 9. Analyse natürlicher, insbesondere gemengter Silicate\*).

#### §. 235.

Da die Analyse der durch Säuren vollständig zersetzbaren Silicate in §. 140. II. a., die der durch Säuren nicht zerlegbaren in §. 140. II. b. beschrieben ist, so habe ich hier nur Einiges hinzuzufügen, was sich hauptsächlich auf die Untersuchung gemengter Silicate bezieht, d. h. solcher,

\*) Vergleiche in meiner Anleitung zur qualitativen Analyse §. 203 bis 206. Es ist unerlässlich nöthig, der quantitativen Analyse eine genaue und umfassende qualitative Analyse vorhergehen zu lassen.

welche aus Silicaten beider Arten zusammengesetzt sind (Phonolithe, Thonschiefer, Basalte, Meteorsteine etc.).

Nachdem das Silicat möglichst fein gepulvert und bei 100° C. getrocknet ist, behandelt man es gewöhnlich mit mässig concentrirter Salzsäure längere Zeit bei geringer Hitze, lässt im Wasserbade eintrocknen, befeuchtet den Rückstand mit Salzsäure, setzt Wasser zu und filtrirt; — öfters aber ist es besser, das Pulver mit verdünnter Salzsäure (von etwa 15 Proc.) einige Tage in gelinder Wärme zu digeriren und dann ohne Weiteres abzufiltriren. — Welche Art der Zerlegung einzuschlagen ist, und ob der hier bezeichnete, zuerst von Chr. Gmelin bei der Analyse des Phonoliths eingeschlagene Weg überhaupt zulässig ist, hängt von der Natur der gemengten Mineralien ab. Je leichter zersetzbar der eine, je weniger zersetzbar der andere Gemengtheil ist, je constanter sich bei verschiedenen Versuchen das Verhältniss zwischen dem ungelösten und gelösten Antheil erweist, und je weniger somit der ungelöst gebliebene Theil bei weiterer Behandlung mit Salzsäure angegriffen wird, um so sicherer kann man die angegebene Art der Zerlegung anwenden.

Man erhält durch dieselbe:

a. eine salzsaure Lösung, in welcher neben etwas Kieselsäure die Basen des zersetzten Silicates als Chlormetalle enthalten sind. Sie werden nach den im fünften Abschnitte angegebenen Methoden getrennt und bestimmt;

b. einen unlöslichen Rückstand, welcher neben dem unzerlegten Silicat die ausgeschiedene Kieselsäure des zerlegten enthält.

Man trägt letzteren, nachdem er sehr gut mit Wasser ausgewaschen worden ist, dem man zweckmässig einige Tropfen Salzsäure zusetzt, noch feucht in kleinen Portionen in eine in einer Platinschale enthaltene kochende Lösung von kieselsäurefreiem kohlen saurem Natron, erhält einige Zeit im Kochen und filtrirt jedesmal sehr heiss durch ein gewogenes Filter ab. Zuletzt spritzt man die letzten Antheile des Niederschlages vollständig in die Schale ab. Sollte dies nicht ganz nach Wunsch gelingen, so äschert man das getrocknete Filter ein, bringt die Asche in die Platinschale und kocht nochmals mit kohlen saurer Natronlösung, bis einige Tropfen der letzt ablaufenden Flüssigkeit mit überschüssiger Salmiaklösung erwärmt klar bleiben. Man wäscht das Ungelöste erst mit heissem Wasser, dann — um jede Spur anhaftenden kohlen sauren Natrons sicherer zu entfernen — mit durch Salzsäure schwach angesäuertem, endlich wieder mit reinem Wasser aus. Die Waschwasser sammelt man am besten in einem besonderen Gefässe (H. Rose).

Die alkalische Flüssigkeit säuert man mit Salzsäure an und bestimmt die darin enthaltene, dem durch Säure zersetzten Silicate angehörige, Kieselsäure nach §. 140. II. a. Das ungelöste Silicat trocknet man bei 100° C. und wägt. Es ergibt sich aus der Differenz die Menge

des gelösten. Mit dem ungelösten Silicate verfährt man alsdann genau nach §. 140. II. b.

Zuweilen enthalten die bei 100° C. getrockneten Silicate Wasser. Man bestimmt es, indem man eine abgewogene Probe des bei 100° C. getrockneten gemengten Silicates im Platintiegel oder, bei Anwesenheit von Kohle oder von Eisenoxydul, in einer Röhre glüht, durch welche man einen Strom trockener Luft saugt, um das ausgetriebene Wasser einer gewogenen Chlorcalciumröhre zuzuführen. — Um zu beurtheilen, ob das hierdurch ausgetriebene Wasser dem durch Salzsäure zersetzbaren oder dem unzersetzbaren Silicate angehört, glüht man sodann auch eine bei 100° C. getrocknete Probe des letzteren in gleicher Art. Hätte beispielsweise ein gemengtes Silicat aus 50 Proc. zersetzbarem und 50 Proc. unzersetzbarem Silicat bestanden, und enthielte das letztere 47 Thle. wasserfreie Substanz und 3 Thle. Wasser, so würde die Wasserbestimmung des gemengten Silicates 3 Proc., die des unzerlegbaren 6 Proc. liefern, und der Umstand, dass sich 3 : 6 verhält wie das unzerlegbare Silicat (50 Proc.) zum gemengten (100 Proc.), lehrt, dass das zerlegbare beim Glühen kein Wasser abgibt.

Reagiren die sich entwickelnden Wasserdämpfe sauer in Folge entweichenden Chlorwasserstoffs oder Kieselfluors, so menge man die Verbindung mit 6 Theilen fein geriebenen und frisch geglühten Bleioxyds in einem kleinen Retörtchen, wäge das Ganze, glühe seinen Inhalt und wäge wieder. Sollte auch jetzt das übergehende Wasser noch sauer reagiren, so müsste man das Retörtchen mit einer kleinen Vorlage verbinden, in dieser etwas Wasser vorschlagen und schliesslich die darin enthaltene Kieselfluorwasserstoffsäure bestimmen. Nach Sainte-Claire Deville und Fouqué\*) lässt sich durch richtiges Glühen in der Regel das Wasser frei von Fluorverbindungen austreiben, indem letztere erst bei weit höherer Temperatur entweichen als ersteres. Das Fluor entweicht bei stärkerem Glühen alsdann entweder als Fluoralkalimetall oder als Kieselfluor.

Zuweilen enthält der durch Salzsäure unzersetzbare Theil des gemengten Silicats kohlige organische Materien. In dem Falle ist es am sichersten, einen aliquoten Theil im Sauerstoffstrome zu behandeln und die erzeugte Kohlensäure zu wägen (§. 178.). — Nach Delesse finden sich in den den Silicaten beigemengten organischen Materien stets oder doch meist Spuren von Stickstoff.

Ziemlich häufig enthalten die Silicate Beimengungen anderer Mineralien (Magneteisen, Schwefelkies Apatit, kohlensauren Kalk etc.), die man bald mit blossem oder bewaffnetem Auge entdecken kann, bald nicht. Es ist nicht wohl möglich, ein allgemein gültiges Verfahren für solche Fälle anzugeben; ich bemerke daher nur, dass man zuweilen der Behandlung mit Salzsäure eine solche mit Essigsäure kann vorausgehen lassen. Es gelingt hierdurch namentlich eine Trennung der kohlensauren alkali-

\*) Compt. rend. 38. 317; — Journ. f. prakt. Chem. 62. 78.

schen Erden ohne Mühe. Als Beispiele vollständig durchgeführter Untersuchungen dieser Art können die im hiesigen Laboratorium ausgeführten Analysen der Nassauischen Schalsteine von Dollfuss und Neubauer\*) gelten.

Sind in den Silicaten Schwefelmetalle enthalten, so bestimmt man den Schwefelgehalt nach einer der §. 148. II. A. angegebenen Methoden auf trockenem oder — und dies ist in der Regel vorzuziehen — nassem Wege, oder nach der Methode von Carius (S. 611). Bei den Methoden auf nassem Wege ist zu berücksichtigen, dass, wenn Baryt, Strontian oder Bleioxyd zugegen ist, ein Theil der entstandenen Schwefelsäure sich in dem unlöslichen Rückstande befindet, — beim Schmelzen mit kohlen-saurem und salpetersaurem Alkali ist dies nicht der Fall. — Enthält das Silicat neben Schwefelmetall gleichzeitig ein schwefelsaures Salz, so bestimmt man dessen Schwefelsäuregehalt, indem man eine besondere Portion des Silicates mit einer Lösung von kohlen-saurem Kali oder Natron andauernd kocht, filtrirt und die Schwefelsäure im angesäuerten Filtrat mit Chlorbaryum fällt. Die so ermittelte Menge Schwefelsäure, abgezogen von der, welche beim Behandeln mit Oxydationsmitteln erhalten wurde, lässt alsdann die dem Schwefel im Schwefelmetall entsprechende finden.

Der Eisenoxydulgehalt in Silicaten wird zweckmässig ermittelt, indem man eine Portion in zugeschmolzener Glasröhre mit Salzsäure oder Schwefelsäure behandelt (S. 378.) und in der erhaltenen Lösung das Eisenoxydul mit chromsaurem oder übermangansaurem Kali, oder aber das Eisenoxyd mit Zinnchlorür maassanalytisch bestimmt.

Enthalten Silicate kleine Mengen von Titansäure, wie dies sehr häufig der Fall ist, so muss man besonders vorsichtig sein, dass man dieselbe nicht übersieht.

Hat man die Kieselsäure durch Verdampfen mit Salzsäure abgeschieden, sei es, dass das Silicat durch Salzsäure zerlegt wurde, sei es, dass es vorher mit kohlen-saurem Alkali aufgeschlossen worden ist, so findet sich, wenn das Abdampfen im Wasserbade ausgeführt, und die trockene Masse mit nicht zu wenig Salzsäure behandelt worden ist, die Titansäure nicht oder kleinsten Theiles bei der Kieselsäure, sondern in der salzsauren Lösung.

Um zu erfahren, ob die abgeschiedene Kieselsäure Titansäure enthält, behandelt man sie in einer Platinschale mit Fluorwasserstoffsäure und etwas Schwefelsäure, verdampft, schmelzt den Rückstand mit saurem schwefelsaurem Kali, löst in kaltem Wasser, filtrirt, wenn nöthig, und scheidet die Titansäure nach der §. 107. pos. 2. angegebenen Methode aus der schwefelsauren Lösung ab.

Die Hauptmenge der Titansäure findet man gewöhnlich in der von der Kieselsäure abfiltrirten salzsauren Lösung. Sie schlägt sich, wenn

\*) Journ. f. prakt. Chem. 65. 199.

man mit Ammon fällt (§. 161. 4.), zugleich mit Eisenoxyd und Thonerde nieder. In diesem Niederschlage wird sie entweder bestimmt, indem man denselben zuerst im Wasserstoffstrome glüht, das reducirte Eisen durch Digestion mit verdünnter Salzsäure auszieht, den Rückstand mit saurem schwefelsaurem Kali schmelzt, die Schmelze mit kaltem Wasser aufnimmt und die Titansäure durch Kochen fällt (§. 107), — oder, indem man den aus Eisenoxyd, Thonerde und Titansäure bestehenden Niederschlag geradezu mit saurem schwefelsaurem Kali schmelzt, die Schmelze mit kaltem Wasser löst, die Lösung mit kohlsaurem Natron möglichst neutralisirt und mit Wasser so verdünnt, dass in 50 CC. höchstens 0,1 Grm. der Oxyde enthalten ist. Man setzt jetzt der Lösung in der Kälte unterschwefligsaures Natron im schwachen Ueberschusse zu, wartet bis die anfangs violett gewordene Flüssigkeit sich vollständig entfärbt hat und somit alles Eisenoxyd zu Oxydul reducirt ist, erhitzt zum Sieden, erhält darin, bis sich keine schweflige Säure mehr entwickelt, filtrirt, wäscht den Niederschlag mit siedendem Wasser, trocknet und glüht in einem Porzellantiegel erst bei aufgesetztem Deckel gelinde, zur Verjagung des Schwefels, dann bei Luftzutritt stark. Man erhält so die Thonerde (Chancel\*) und Titansäure (A. Stromeyer\*\*) zusammen, frei von Eisenoxyd, und trennt sie alsdann nach der oben angegebenen Methode, bei welcher jedoch zu bemerken, dass beim Kochen der schwefelsauren Lösung die Titansäure sich nur fast vollständig, aber nicht ganz vollständig niederschlägt (Riley\*\*\*).

Nach einem von dem beschriebenen Verfahren der Silicat-Analyse etwas abweichenden Gange verfährt man bei der im Folgenden zu beschreibenden Analyse der Thone.

## 10. Analyse der Thone.

### §. 236.

Die Thone, aus der Verwitterung des Feldspaths oder ähnlicher Silicate hervorgegangen, stellen gewöhnlich Gemenge dar von eigentlichem Thon mit Quarz- oder Feldspathsand und enthalten öfters auch ausgeschiedene, durch eine kochende Lösung von kohlsaurem Natron ausziehbare Kieselsäure.

Da es für die Verwendung der Thone von Wichtigkeit ist, nicht nur die chemische Zusammensetzung im Ganzen zu kennen, sondern auch darüber ein Urtheil zu erhalten, aus welchen mechanisch trennbaren Bestandtheilen ein Thon besteht, so lässt man zweckmässig der chemischen Analyse eine mechanische vorausgehen †).

\*) Compt. rend. 46. 987; — Annal. d. Chem. u. Pharm. 108. 237.

\*\*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 113. 127.

\*\*\*) Journ. of the Chem. Soc. 15. 311; — Zeitschr. f. analyt. Chem. 2. 70.

†) Vergleiche meine „Untersuchung der wichtigsten Nassauischen Thone“, Journ. f. prakt. Chem. 57. 65.

## A. Mechanische Analyse.

Mit Hilfe der mechanischen Analyse gelingt es, die Quantitäten von fühlbarem Sand (Streusand), unfühlbarem Sand (Staubsand) und von den feinsten abschlämbaren Theilchen (Thon) festzustellen, welche die Gemengtheile der natürlichen Thone ausmachen.

Zu ihrer Ausführung bedient man sich des sehr zweckmässigen Schlämmapparates, welchen Fr. Schulze\*) zur mechanischen Analyse der Ackererde empfohlen hat. Man gebraucht somit:

- a. Ein Glas von der Gestalt eines grossen Champagnerglases, auf dessen Mündung ein 15 Millim. breiter Messingrand gekittet ist, welcher an der Seite ein etwas abwärtsgerichtetes Ausflussrohr hat. Die Höhe des Schlämmglases im Lichten, also von der tiefsten Stelle der Höhlung bis zum oberen Rande der Messingfassung, beträgt 20 Centim., der Durchmesser an der Mündung 7 Centim.
- b. Ein Trichterrohr, dessen Trichter 5 Centim. Durchmesser, dessen Röhre 40 Centim. Länge und etwa 7 Millim. Durchmesser hat. Unten ist dasselbe so ausgezogen, dass die Mündung nur 1,5 Millim. Durchmesser hat.
- c. Ein mit Wasser zu füllendes Gefäss von mindestens 10 Liter Inhalt, oben mit einer Eingussöffnung, an der Seite unten mit einem Hahn versehen. Dasselbe wird am besten aus Zinklech angefertigt. Es steht auf einem auf- und abschiebbaren Träger. An den Hahn befestigt man das Trichterrohr mit einer kleinen Schnur, so dass es hängt. Der Ausfluss des Hahns muss sich im oder über dem Trichter des Rohres befinden.
- d. Eine Schale oder ein grosses Becherglas, um die beim Schlämmen abfliessende Flüssigkeit aufzufangen.

Man zerdrückt nun zum Behufe des Abschlämmens 30 Grm. des lufttrockenen Thones und kocht sie mit dem 2- bis 3fachen Volumen Wasser, unter gelindem Umrühren mit einem Pistill, eine halbe Stunde lang in einer Porzellanschale, um eine vollständige Scheidung der Gemengtheile zu bewirken. Nach dem Erkalten giesst und spült man den Inhalt der Schale vollständig in das Schlämmglas, öffnet den Hahn des Wassergefässes ein wenig und senkt das Trichterrohr, während der Wasserstrahl aus demselben strömt, in das Schlämmglas. Durch Niedrigerstellen des Wassergefässes oder Höherstellen des Schlämmglases sorgt man, dass sich die Spitze des Trichterrohres einige Millimeter von der tiefsten Stelle der Höhlung des Gefässes befindet, und durch richtige Stellung des Hahns, dass das Wasser immer den Trichter des Rohres bis zur Hälfte füllt. Unter diesen Verhältnissen ist die Druckhöhe des Wassers (d. h. der Niveauunterschied im Schlämmglas und Trichterrohr) etwa 20 Centimeter.

Durch die Gewalt des Wasserstrahles werden die Thontheile stür-

\*) Journ. f. prakt. Chem. 47. 241.

misch aufgewühlt, aber nur die feineren und feinsten bis zu der Höhe, dass sie mit dem Wasser aus der oberen Seitenöffnung ausfliessen, während der Streusand im Schlämmglase zurückbleibt. Wenn das Wasser fast klar abfließt, schliesst man den Hahn, nimmt das Schlämmglas weg und giesst rasch die noch ein wenig trübliche, über dem Streusand stehende Flüssigkeit in die Schale ab, den Sand aber spritzt man mittelst einer Spritzflasche mit aufwärts gerichtetem Strahl in eine kleine Schale, trocknet, glüht und wägt ihn.

Die Schale oder das Becherglas, worin sich die abgeschlämte trübe Flüssigkeit befindet, lässt man mindestens 6 Stunden lang stehen, giesst dann die klare oder auch noch trübe über dem Bodensatz stehende Flüssigkeit weg, den Bodensatz aber, in welchem sich nun sicher aller Staubsand befindet, spült man in das Schlämmglas und wiederholt die vorhin beschriebene Operation des Schlämmens, mit dem Unterschiede, dass man das Wasser nur, und zwar auf die Wandung des Trichters, austropfen, nicht aber in einem Strahle ausfliessen lässt, so dass die Wassersäule im Trichterrohre etwa nur 3 Centim. höher steht, als die im Schlämmglase. — Die Operation wird fortgesetzt, bis das Wasser klar abfließt, was erst nach 3 bis 4 Stunden der Fall sein wird. Mit dem zurückbleibenden Staubsand verfährt man alsdann wie zuvor mit dem Streusand.

Man glüht jetzt eine weitere abgewogene Menge des lufttrockenen Thones anhaltend, um seinen Wassergehalt kennen zu lernen, und erfährt alsdann die Menge der feinsten abschlämmbaren Theilchen (des eigentlichen Thons) aus der Differenz. So lieferte mir der magere Thon von Hillscheid und der weit fettere von Ebernhahn folgende Resultate:

	Thon von Hillscheid.	Thon von Ebernhahn.
Streusand . . . . .	24,68	6,66
Staubsand . . . . .	11,29	9,66
Thon . . . . .	57,82	74,82
Wasser . . . . .	6,21	8,86
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00

## B. Chemische Analyse.

### Erste Methode.

a. Man zerreibt den Thon aufs Feinste, trocknet eine gewogene Menge mehrere Tage lang bei 100° C. und erfährt so den Gehalt des Thones an Feuchtigkeit. Den getrockneten Thon bringt man in ein zu verschliessendes Röhrchen.

b. Man schliesst 1 bis 2 Grm. des bei 100° C. getrockneten Thones mit kohlen-saurem Natron-Kali auf und verfährt genau nach §. 140. II. b. — Die erhaltene salzsaure, von der (auf Titansäure nach S. 773 zu prüfenden) Kieselsäure getrennte Lösung verdampft man, unter Zusatz

von einigen Tropfen Salpetersäure, bis der grösste Theil der freien Säure entfernt ist, verdünnt mit Wasser, versetzt mit überschüssigem reinem kohlen-saurem Baryt und lässt damit unter öfterem Umrühren 24 Stunden lang kalt digeriren, dann filtrirt man ab und wäscht den aus Thonerdehydrat, etwas Eisenoxydhydrat und kohlen-saurem Baryt bestehenden Niederschlag erst durch Decantation, dann auf dem Filter aus. Man löst ihn sodann in Salzsäure, fällt den Baryt mit Schwefelsäure aus und theilt das mit den Waschwassern vereinigte Filtrat in zwei gleiche Theile  $\alpha$  und  $\beta$ :

$\alpha$  fällt man mit Ammon, filtrirt nach längerem Stehen in der Wärme, glüht (zuletzt mit dem Gasgebläse), wägt, multiplicirt mit 2 und findet so Thonerde + Eisenoxyd\*);

$\beta$  concentrirt man und bestimmt darin das Eisenoxyd mit Zinnchlorür (S. 242) oder man versetzt mit Weinsäure, Ammon und Schwefelammonium und bestimmt das Eisen als Sulfür (S. 240). Die erhaltene oder aus dem Sulfür berechnete Eisenoxydmenge ist mit 2 zu multipliciren. Die Thonerde ist = dem Resultate von  $\alpha$  — dem Resultat von  $\beta$  und eventuell — den kleinen Mengen Titansäure und Kieselsäure, welche sich in  $\alpha$  fanden und die natürlich auch erst mit 2 zu multipliciren sind.

Das von dem durch kohlen-sauren Baryt entstandenen Niederschlage getrennte Filtrat versetzt man, ohne es vorher zu concentriren, vorsichtig mit Schwefelsäure, filtrirt den schwefelsauren Baryt ab und wäscht ihn so lange aus, bis das Filtrat keine Reaction auf Schwefelsäure mehr gibt. Die abgelaufene verdünnte Flüssigkeit engt man etwas ein (doch nicht so weit, dass sich Gyps ausscheiden kann), und trennt alsdann Kalk und Magnesia nach §. 154. 6. (32).

c. Man behandelt 1 bis 2 Grm. des bei 100° C. getrockneten Thones unter Zusatz von Schwefelsäure mit starker wässriger Flussssäure (S. 374), mit Fluorwasserstoffgas (Seite 375) oder mit Fluorammonium (H. Rose\*\*). Um die Aufschliessung mit letzterem zu bewirken, wird der fein zerriebene Thon in einer Platinschale mit der sechsfachen Menge des Salzes und etwas Wasser zuerst gelinde erwärmt, dann allmählich zum schwachen Rothglühen (aber nicht stärker) erhitzt, bis sich keine Dämpfe mehr entwickeln. Der Rückstand wird mit Schwefelsäure behandelt und die überschüssige Schwefelsäure verdampft. — Die nach der einen oder anderen Art gewonnenen schwefelsauren Salze behandelt man mit Salzsäure. Bleibt etwas ungelöst, so lässt man absitzen, giesst die Flüssigkeit so weit als möglich klar ab und unterwirft den Rückstand einer neuen Behandlung mit Fluorwasserstoff oder Fluorammonium. Zu der verdünnten salzsauren Lösung fügt man vorsichtig Chlorbaryum, so lange ein Nieder-

\*) In diesem Niederschlage findet man gewöhnlich die grössere Menge etwa anwesender Titansäure, wenn man sie nach der im vorhergehenden Paragraphen (S. 774) beschriebenen Methode behandelt. Bleibt beim Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali und Behandeln der Schmelze mit Wasser ein unlöslicher Rückstand, so ist derselbe ein kleiner Rest von Kieselsäure.

\*\*) Pogg. Annal. 108. 20.

schlag entsteht, dann — ohne zuvor abzufiltriren — kohlen-saures Ammon und etwas Ammon. Man lässt in der Kälte absitzen, filtrirt, wäscht aus, verdampft die Lösung, glüht den Rückstand zur Verjagung der Ammonsalze und verfährt sodann zur Bestimmung der Alkalien in der noch Magnesia und Kalk enthaltenden Flüssigkeit nach S. 445 (16).

d. Man bestimmt die Menge des Wassers durch andauerndes Glühen einer gewogenen Probe des bei 100° C. getrockneten Thones im Platintiegel. — (Der so gefundene Gewichtsverlust gibt aber das gebundene Wasser gewöhnlich etwas zu hoch an, da viele Thone Spuren organischer Materien enthalten, welche beim Glühen zersetzt werden, und da ferner manche beim Glühen geringe Mengen von Salmiak entweichen lassen. — Vergl. meine oben angeführte Abhandlung.)

Man kennt nunmehr die Zusammensetzung des Thones im Ganzen. Soll nun noch ermittelt werden, ein wie grosser Theil der gefundenen Kieselsäure in chemischer Verbindung mit den Basen des Thones ist (A), ein wie grosser als Kieselsäurehydrat (B), und ein wie grosser als Quarzsand oder etwa auch in einem in Gestalt von Sand beigemengten Silicat (etwa in Feldspathsand) vorhanden ist (C), so sind noch folgende Versuche nöthig:

e. Man erhitzt eine dritte Portion des bei 100° C. getrockneten Thones (1 bis 2 Grm.) mit überschüssigem Schwefelsäurehydrat, welchem man etwas Wasser zugefügt hat, 8 bis 10 Stunden lang, zuletzt bis zum Verdampfen des Hydrats. Man lässt erkalten, fügt Wasser zu, wäscht den ungelösten Rückstand (A + B + Sand) aus, trocknet, glüht und wägt ihn und behandelt ihn dann mit einer kochenden Lösung von kohlen-saurem Natron, wie es in §. 235. b. angegeben ist. Der ungelöst bleibende Sand wird abfiltrirt, ausgewaschen, geglüht, gewogen. Durch Subtraction des Sandes von der erst erhaltenen Summe erhält man A + B. — Ist diese erst erhaltene Summe gleich der Gesamtmenge der Kieselsäure, welche man bei der Analyse (in b.) gefunden hat, so ist der Sand reiner Quarzsand, ist sie dagegen höher, so ist der Sand kein reiner Quarzsand, sondern das mehr oder weniger sandige Pulver eines Silicates, z. B. Feldspathsand, und als C ist alsdann die Differenz aufzuführen, welche man durch Subtraction von A + B von der in b. gefundenen Gesamtkieselsäure erhält. — Wünscht man im letzteren Fall die Zusammensetzung des Sandes genauer kennen zu lernen, so muss von dem abgetrennten eine besondere Analyse gemacht werden.

f. Um die Menge der Kieselsäure kennen zu lernen, welche sich durch eine kochende Lösung von kohlen-saurem Natron aus dem Thone ausziehen lässt (B) und von der man annehmen kann, dass sie als Kieselsäurehydrat vorhanden ist, kocht man eine etwas grössere gewogene Portion des bei 100° C. getrockneten Thones mit der genannten Lösung wiederholt aus und bestimmt die Kieselsäure im Filtrat durch Abdampfen mit Salzsäure. A ist endlich = A + B — B.

felsäu  
lässt  
Verfa

Meth

Meth  
verd  
gewo  
Gewi

Vern  
saur  
den  
letz  
zule  
§. 1  
For  
Reg

11

Min  
Rol  
häu  
aus  
den  
best  
den  
Bes  
sch

dig  
Me  
(un

vor

*Zweite Methode.*

Liegen Thone zur Analyse vor, deren thoniger Theil durch Schwefelsäure leicht zersetzt wird, und deren sandiger Theil Quarzsand ist, so lässt sich die Analyse sehr vereinfachen, und ich wende alsdann folgendes Verfahren an:

a. Vorbereitung, Trocknen und Wasserbestimmung wie bei der ersten Methode.

b. Man zerlegt etwa 2 Grm. mit Schwefelsäure wie in e. der ersten Methode, entfernt den grössten Theil der Schwefelsäure durch Abdampfen, verdünnt mit Wasser und filtrirt Kieselsäure und Sand ab. Nachdem sie gewogen, werden sie durch kohlen saure Natronlösung getrennt und das Gewicht des Sandes bestimmt.

c. Zu dem in b. erhaltenen Filtrate fügt man vorsichtig und mit Vermeidung eines erheblichen Ueberschusses eine Auflösung von salpetersaurem Bleioxyd, filtrirt das schwefelsaure Bleioxyd nach einigen Stunden ab, entfernt aus dem mit den Waschwassern vereinigten Filtrate die letzte Spur Blei durch Schwefelwasserstoff, filtrirt, verdampft das Filtrat zuletzt in einer kleinen Schale und verfährt mit dem Rückstande nach §. 161. 5. (117). Die dort angegebene Methode nimmt eine sehr einfache Form an, weil bestimmbare Mengen von Mangan in den Thonen in der Regel nicht vorhanden sind.

## 11. Analyse der Kalksteine, Dolomite, Mergelarten etc.

Da die kohlen sauren Kalk und kohlen saure Magnesia enthaltenden Mineralien in der Industrie und Landwirthschaft eine höchst wichtige Rolle spielen, so ist ihre Analyse eine in den chemischen Laboratorien häufig vorkommende Arbeit. Je nach dem Gesichtspunkte, von welchem aus die Analyse unternommen wird, gestaltet sich dieselbe auf verschiedene Weise. Für technische Zwecke genügt die Kenntniss der Hauptbestandtheile, den Geologen interessiren auch die in kleiner Menge vorhandenen Stoffe, und der Agriculturchemiker fragt nicht nur nach den Bestandtheilen, sondern auch nach dem Zustande der Löslichkeit in verschiedenen Mitteln, in welchem sie vorhanden sind.

Im Folgenden gebe ich zunächst ein Verfahren an für die vollständige und genaue Analyse, sodann werde ich die maassanalytischen Methoden besprechen, welche die Bestimmung des kohlen sauren Kalkes (und der kohlen sauren Magnesia) gestatten.

Der quantitativen Analyse lasse man eine genaue qualitative Prüfung vorhergehen.

## A. Methode zur vollständigen Analyse.

## §. 237.

a. Man pulvert ein grösseres Stück des Minerals, mengt das Pulver gleichmässig und trocknet es bei 100° C.

b. Man behandelt etwa 2 Grm. im bedeckten Becherglase mit überschüssiger verdünnter Salzsäure, verdampft in einer Platin- oder Porzellanschale zur Trockne, befeuchtet den Rückstand mit Salzsäure, erwärmt mit Wasser, filtrirt auf getrocknetem und gewogenem Filter ab, wäscht den unlöslichen Rückstand aus, trocknet bei 100° C. und wägt ihn. Er besteht in der Regel aus abgeschiedener Kieselsäure, Thon und Sand, enthält aber nicht selten auch humusartige Materien. Wünscht man denselben genauer kennen zu lernen, so bietet g. Gelegenheit.

c. Die salzsaure Lösung versetzt man mit Chlorwasser, dann mit Ammon in geringem Ueberschuss und lässt bedeckt einige Zeit in mässiger Wärme stehen. Den Niederschlag, welcher neben Eisenoxyd-, Manganoxyd- und Thonerdehydrat etwaige Phosphorsäure und stets auch Spuren von Kalk und Magnesia enthält, filtrirt man ab, wäscht ihn etwas aus, löst ihn aufs Neue in Salzsäure, erhitzt die Lösung, fällt sie, nach Zusatz von Chlorwasser, wieder mit Ammon, filtrirt, wäscht aus, glüht und wägt.

Zur Bestimmung der einzelnen Bestandtheile des Ammonniederschlages — Eisenoxyd, Manganoxyduloxyd, Thonerde, Phosphorsäure — bietet g. Gelegenheit.

d. Die von der ersten und zweiten Fällung mit Ammon abfiltrirten Flüssigkeiten vereinigt man und bestimmt darin Kalk und Magnesia nach §. 154. 6. (32).

e. Gibt der bei 100° C. getrocknete Kalkstein beim Glühen noch Wasser ab, so bestimmt man dasselbe am besten nach §. 36.

f. Enthält der Kalkstein von flüchtigen Bestandtheilen nur Wasser und Kohlensäure, so kann man ihn zur Bestimmung der letzteren mit Boraxglas glühen (Seite 362. c.). Zieht man von dem hierbei erhaltenen Gewichtsverluste den in e. ermittelten Wassergehalt ab, so ergibt sich die Kohlensäure. Lässt sich dies Verfahren nicht anwenden, so bestimmt man die Kohlensäure nach Seite 364, bb. oder am genauesten nach Seite 367, e.

g. Zur Ermittlung einiger in kleinerer Menge vorhandenen Bestandtheile, sowie zur weiteren Analyse des in Salzsäure unlöslichen Rückstandes und des Ammonniederschlages löst man 20 bis 50 Grm. des Minerals in Salzsäure. Da das Abdampfen so grosser Mengen von Flüssigkeiten zur Trockne sehr lästig ist, so filtrire man die von Kohlensäure

durch  
ter in  
ihn. (S  
men,  
in Lö

kohle  
ab (§.  
denen  
fahre  
ist di

so be  
(Seite  
bende  
dass  
sprec

Ebel  
Porti  
mit V  
säure  
und

mäss  
sung  
des  
oxy

von

\*  
\*\*

†  
diese  
bleib  
felki

durch längeres Erwärmen befreite Flüssigkeit durch ein gewogenes Filter in einem Literkolben ab, wasche den Rückstand aus, trockne und wäge ihn. (Sein Gewicht wird mit dem in b. erhaltenen nicht ganz übereinstimmen, weil letzterer auch die Kieselsäure schon enthielt, welche hier noch in Lösung ist.)

*α.* Untersuchung des unlöslichen Rückstandes.

aa. Man behandelt einen Theil mit kochender Lösung von reinem kohlensaurem Natron (§. 235. b.), scheidet aus der Lösung die Kieselsäure ab (§. 140. II. a.) und erfährt so die Menge der im Rückstande vorhandenen in Alkalien löslichen Kieselsäure.

bb. Man behandelt einen Theil nach dem bei Silicaten üblichen Verfahren (§. 140. II. b.). Von der hierbei sich ergebenden Kieselsäure ist die in aa. gewonnene abzuziehen.

cc. Enthält der Rückstand organische Stoffe (Humussubstanzen), so bestimmt man in einem Theile den Kohlenstoff elementaranalytisch (Seite 577, b.). Man kann mit Petzholdt\*), der in dieser Weise die färbenden organischen Stoffe verschiedener Dolomite bestimmte, annehmen, dass 58 Kohlenstoff 100 organischer Substanz (Huminsäure) entsprechen.

dd. Enthält der Rückstand Schwefelkies, vergl. Petzholdt a. a. O., Ebelmen\*\*), Deville\*\*\*), Roth†), so schmelze man eine weitere Portion des Rückstandes mit kohlensaurem Natron und Salpeter, weiche mit Wasser auf, verdampfe mit Salzsäure zur Trockne, befeuchte mit Salzsäure, erwärme mit Wasser, filtrire, bestimme die Schwefelsäure im Filtrat und berechne aus deren Menge die des Schwefelkieses ††).

*β.* Untersuchung der salzsauren Lösung.

aa. Man behandelt die Hälfte der auf 1000 CC. gebrachten, gleichmässig gemischten salzsauren Lösung zur Bestimmung der in die Lösung übergegangenen Kieselsäure, zur Bestimmung des Baryts, des Strontians, der Thonerde, des Manganoxyduls, des Eisenoxyduls und der Phosphorsäure nach §. 209. 7 (Seite 692).

bb. Obgleich man nun die Prüfung beziehungsweise Bestimmung von durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung fällbaren Metallen,

\*) Journ. f. prakt. Chem. 63. 194.

\*\*) Compt. rend. 33. 681.

\*\*\*) Compt. rend. 37. 1001; — Journ. f. prakt. Chem. 62. 81.

†) Journ. f. prakt. Chem. 58. 84.

††) Ist schwefelsaurer Baryt oder Strontian im Rückstande, so regeneriren sich dieselben wieder beim Abdampfen der aufgeweichten Masse mit Salzsäure. Sie bleiben daher auf dem Filter zurück, während die aus dem Schwefel des Schwefelkieses entstandene Schwefelsäure in das Filtrat übergeht.

z. B. Kupfer, auch in das für aa. empfohlene Verfahren einschieben kann, so ist es doch bequemer, zu dem Behufe ein neues Viertel der salzsauren Lösung zu verwenden. — Der beim Einleiten in die erwärmte verdünnte Lösung entstandene Niederschlag wird ausgewaschen, getrocknet und mit Schwefelkohlenstoff behandelt. Bleibt ein Rückstand, so ist derselbe weiter zu prüfen.

cc. Das letzte Viertel der salzsauren Lösung wird zur Bestimmung der Alkalien\*) verwandt. Man versetzt es zu dem Ende mit Chlorwasser, dann mit Ammon und kohlensaurem Ammon, filtrirt den Niederschlag nach längerem Stehen ab, verdampft das Filtrat zur Trockne, entfernt die Ammonsalze durch Glühen in einer Platinschale und trennt zuletzt die Magnesia von den Alkalien nach Seite 445 (16.). Sollen die Resultate Vertrauen verdienen, so sind die angewandten Reagentien aufs sorgfältigste zu prüfen, ob sie nicht kleine Mengen von fixen Alkalien enthalten, ebenso muss die Anwendung von Glas- und Porzellengefäßen thunlichst vermieden werden.

Sollte der Kalkstein ein in Salzsäure lösliches schwefelsaures Salz enthalten, so fällt man zunächst durch einen kleinen Ueberschuss von Chlorbaryum die Schwefelsäure aus, lässt absitzen, filtrirt den nach üblicher Art zu bestimmenden schwefelsauren Baryt ab, und verfährt dann erst zur Bestimmung der Alkalien nach Angabe.

h. Da in Kalkspathen und Arragoniten Fluorverbindungen vorkommen können (Jenzsch\*\*), so darf bei einer genauen Analyse der Kalksteine auch das Fluor nicht unberücksichtigt bleiben. Man behandle daher eine grössere Probe mit Essigsäure, bis der kohlen saure Kalk und die kohlen saure Magnesia zerlegt sind, verdampfe zur Trockne, bis alle überschüssige Essigsäure entwichen ist und ziehe den Rückstand mit Wasser aus (§. 138. I.). Man hat alsdann das Fluor im Rückstand. Lässt es sich in einer Probe desselben deutlich nachweisen\*\*\*), so kann man dann eine quantitative Bestimmung nach §. 166. 5. versuchen.

i. Enthalten Kalksteine Chlorverbindungen, so behandelt man eine grössere Probe mit Wasser und Salpetersäure in sehr gelinder Wärme, filtrirt und fällt im Filtrat das Chlor durch Silberlösung.

\*) Ob und welche Alkalien in einem Kalksteine enthalten sind, erforscht man am einfachsten nach dem von Engelbach (Annal. d. Chem. u. Pharm. 123. 260) angegebenen Verfahren, d. h. man glüht eine Portion des zerriebenen Kalksteines heftig im Platintiegel über dem Gebläse, kocht mit wenig Wasser aus, neutralisirt mit Salzsäure, fällt mit Ammon und kohlen saurem Ammon, filtrirt, verdampft das Filtrat zur Trockne und prüft spectralanalytisch. Der durch kohlen saures Ammon abgeschiedene Niederschlag, mit Salzsäure zur Trockne verdampft, kann in gleicher Weise auf Strontian und Baryt geprüft werden.

\*\*) Pogg. Annal. 96. 145.

\*\*\*) Siehe meine Anl. zur qual. Analyse, 11. Aufl. §. 146. 6.

k. Von agriculturchemischem Standpunkte aus ist es oft interessant, genauer zu wissen, wie sich ein Kalkstein oder Mergel zu schwächeren Lösungsmitteln verhält. Man kann alsdann das Mineral zuerst mit Wasser, dann mit Essigsäure, ferner mit Salzsäure behandeln und jede Lösung wie auch den Rückstand getrennt untersuchen. In dieser Weise sind die von C. Struckmann\*) mitgetheilten Mergelanalysen ausgeführt.

1. Um in hydraulischen Kalken den kohlensauren, beziehungsweise kaustischen Kalk von den Silicaten zu trennen, hat Deville\*\*) Kochen mit salpetersaurer Ammonlösung vorgeschlagen, welche den kohlensauren und reinen Kalk lösen, die Silicate aber nicht zersetzen soll. Gunning\*\*\*) fand jedoch, dass bei diesem Verfahren auch die Thonerdekalk-Silicate unter Abscheidung von Kieselsäure mehr oder weniger zersetzt werden. — Vorläufig ist noch kein Mittel bekannt, welches den angegebenen Zweck absolut genau erreichen lässt; am meisten zu empfehlen dürfte die Behandlung mit verdünnter Essigsäure sein, C. Knausz†) bediente sich der Salzsäure.

#### B. Maassanalytische Bestimmung des kohlensauren Kalks und der kohlensauren Magnesia (für technische Zwecke).

##### §. 238.

a. Enthält ein Mineral nur kohlensauren Kalk, so lässt sich die Menge des letzteren aus dem Säurequantum ersehen, welches zu seiner Zersetzung erforderlich ist. Man wählt alsdann das Verfahren, welches §. 223. beschrieben ist ††). Derselbe Zweck lässt sich auch in anderer Weise erreichen, indem man, etwa nach Seite 364, bb. die Kohlensäure bestimmt, welche das Mineral enthält, und für 1 Aeq. derselben = 22, 1 Aeq. kohlensauren Kalk = 50 in Rechnung bringt.

b. Enthält aber ein Mineral kohlensaure Magnesia neben kohlensaurem Kalk, so erhält man durch beide Verfahrungsweisen Resultate, welche die Menge des kohlensauren Kalks sammt der der kohlensauren Magnesia angeben, die letztere ausgedrückt durch ihre äquivalente Menge kohlensauren Kalks (d. h. für je 42 kohlensaure Magnesia findet man 50 kohlensauren Kalk).

Will man daher die Menge des Kalks und der Magnesia gesondert erfahren, so muss man ausser der vorzunehmenden Gesamtbestimmung

\*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 74. 170.

\*\*) Compt. rend. 37. 1001; — Journ. f. prakt. Chem. 62. 81.

\*\*\*) Journ. f. prakt. Chem. 62. 318.

†) Gewerbebl. aus Württemberg 1855. Nr. 4; — Chem. Centralbl. 1855. S. 244.

††) Diese Methode, in etwas veränderter Ausführung, ist zuerst von Bineau vorgeschlagen worden.

auch noch den Kalk oder die Magnesia allein bestimmen. Man kann zu dem Behuf eine der beiden folgenden Methoden wählen.

1. Man versetzt die verdünnte Lösung von 2 bis 5 Grm. des Minerals mit Ammon und oxalsaurem Ammon im Ueberschuss, lässt 12 Stunden stehen und filtrirt alsdann. Man glüht den Niederschlag von oxalsaurem Kalk sammt dem Filter und behandelt den so entstandenen kohlen sauren Kalk nach §. 223. Man erfährt so die Menge des Kalks allein und somit aus der Differenz, nach geeigneter Umrechnung des kohlen sauren Kalks auf kohlen saure Magnesia, die Menge der letzteren. Soll die Trennung des Kalks von der Magnesia ganz genau ausfallen, so ist doppelte Fällung nöthig (§. 154. 6. a.),

2. Man versetzt die Lösung von 2 bis 5 Grm. des Minerals in gewöhnlicher, nicht titrirter Salzsäure (von der man einen möglichst geringen Ueberschuss anwendet) mit einer Auflösung von Kalk in Zuckerwasser, so lange noch ein Niederschlag entsteht. Hierdurch wird nur die Magnesia gefällt. Man filtrirt sie ab, wäscht sie aus, behandelt sie nach §. 223. und erfährt so die Menge der Magnesia. Zieht man die ihr äquivalente Menge kohlen sauren Kalks ab von dem Resultat der Gesamtbestimmung, so ergibt sich die Menge des vorhandenen kohlen sauren Kalks.

Die Methode 2. ist nur dann zu empfehlen, wenn wenig Magnesia zugegen ist.

## 12. Analyse der Eisenerze.

Die am häufigsten zur Anwendung und folgeweise zur Untersuchung kommenden Eisenerze sind: der Rotheisenstein, der Brauneisenstein, Raseneisenstein, Magneteisenstein und Spatheisenstein. Bald handelt es sich um vollständige Analyse, bald nur um die Bestimmung einzelner Bestandtheile (des Eisengehaltes, der Phosphorsäure, Schwefelsäure etc.), bald nur um die Ermittlung des Eisens.

### A. Methoden zur vollständigen Analyse.

#### §. 239.

##### I. Rotheisenstein.

Enthalten Rotheisensteine nur Eisenoxyd, Feuchtigkeit und in Säuren unlösliche Gangart, so empfiehlt sich zu ihrer Analyse die Methode 1, — enthalten sie aber auch Phosphorsäure, kohlen saure alkalische Erden, Mangan oxydul etc., so rathe ich die Methode 2. anzuwenden.

ab, so  
einen  
etwa  
erkalt  
Wass  
h  
es in  
bildet  
kalten  
zu Ox  
rechne  
c.  
dessen  
Kolber  
versch  
luftdic  
auf, d  
beendi  
Flüssig  
erkalte  
Flüssig  
sauren  
mit de  
der Fa  
Ursach  
Zink (  
Chamä  
d.  
man a  
besteht  
säure  
schmel  
Schmel  
des Ko  
  
D  
anwen  
  
\*)  
von sch  
Fres

*Erste Methode.*

Man pulvert den Stein aufs Feinste und trocknet bei 100° C.

a. Man wägt eine Probe in einem Platin- oder Porzellanschiffchen\*) ab, schiebt dieses in eine Röhre von schwer schmelzbarem Glase, leitet einen Strom trockner Luft durch die Röhre und erhitzt die Probe bis etwa noch vorhandenes Wasser ausgetrieben ist. Man lässt im Luftstrom erkalten und wägt. Die Gewichtsabnahme entspricht dem Gehalte an Wasser.

b. Man schiebt das Schiffchen wieder in die Glasröhre und erhitzt es in einem Strome trocknen Wasserstoffgases, bis kein Wasser mehr gebildet wird, zuletzt möglichst stark. Man lässt im Wasserstoffstrom erkalten und wägt. Die Gewichtsabnahme entspricht dem mit dem Eisen zu Oxyd verbundenen Sauerstoff und lässt somit das Eisenoxyd berechnen.

c. Man bringt das das reducirte Eisen enthaltende Schiffchen, an dessen Oehr man einen Platindraht befestigt hat, in einen  $\frac{1}{4}$ -Liter-Kolben, giesst etwas Wasser, dann verdünnte Schwefelsäure hinzu und verschliesst das Kölbchen, indem man den Platindraht einklemmt, nicht luftdicht. Das fein zertheilte Eisen löst sich unter Wasserstoffentwicklung auf, durch gelindes Erwärmen unterstützt man den Process. Sobald er beendigt, zieht man das Schiffchen in die Höhe, spült es ab, erhitzt die Flüssigkeit zum gelinden Sieden, um den Wasserstoff auszutreiben, lässt erkalten, füllt zur Marke, schüttelt, lässt absitzen, nimmt 100 CC. der Flüssigkeit heraus und bestimmt den Eisengehalt mit übermangansaurem oder chromsaurem Kali (Seite 229 und 235). Dieses Resultat muss mit dem in b. erhaltenen übereinstimmen. — Wäre dies nicht genügend der Fall, so könnte ein geringer Oxydgehalt der Eisenoxydullösung die Ursache sein. In dem Falle müsste man weitere 100 CC. erst mit etwas Zink (am besten im Kohlensäurestrom) kochen und dann das Titriren mit Chamäleonlösung wiederholen.

d. Den auf dem Boden des Kolbens abgesetzten Rückstand sammelt man auf einem Filter, wäscht aus, trocknet, glüht und wägt. Derselbe besteht in der Regel aus Kieselsäure, er kann auch Thonerde und Titansäure enthalten. Um letztere zu finden und eventuell zu bestimmen, schmelzt man den Rückstand mit saurem schwefelsaurem Kali, löst die Schmelze in kaltem Wasser und versucht die Titansäure durch andauern-des Kochens abzuscheiden (§. 107).

*Zweite Methode.*

Dieselbe ist der gleich, welche man bei Analyse der Brauneisensteine anwendet, siehe das Folgende.

\*) Der Versuch kann auch in einer Kugelhöhre gemacht werden, sofern diese von schwer schmelzbarem Glase ist.

Ist der Rotheisenstein sehr fein gepulvert, und wendet man zum Zersetzen und Auflösen starke rauchende Salzsäure in nicht zu geringer Menge und bei Digestionswärme nicht aber Siedehitze an, so kann man stets darauf rechnen, dass die Zersetzung und Lösung in einigen Stunden beendigt ist. — Die abgeschiedene Kieselsäure ist nach Seite 372 auf Titansäure zu prüfen.

## II. Brauneisenstein.

Die Brauneisensteine enthalten das Eisen ganz oder grösstentheils als Oxydhydrat, ferner Manganoxyde, Thonerde, öfters kleine Mengen von Kalk und Magnesia, von Kieselsäure (an Basen gebundene), Phosphorsäure und Schwefelsäure und bald grössere, bald kleinere Quantitäten von Quarzsand oder in Salzsäure unlöslicher Gangart\*).

Man beginnt die Analyse damit, den Stein fein zu pulvern, das Pulver je nach Umständen unter dem Exsiccator oder bei 100° C. zu trocknen und, um den Wassergehalt zu finden, eine Probe zu glühen. Bei letzterem Versuche ist zu beachten, dass, sofern kohlen saure alkalische Erden oder kohlen saures Eisenoxydul zugegen sein sollten, das Wasser nicht aus dem Gewichtsverluste, sondern durch directe Wägung zu bestimmen ist (§. 36).

Man digerirt ferner etwa 10 Grm. des feingepulverten Minerals in einer Kochflasche oder einem Kolben mit rauchender Salzsäure bis zur vollständigen Zersetzung, verdampft in einer Schale im Wasserbade zur Trockne\*\*), befeuchtet mit Salzsäure, erwärmt, verdünnt mit Wasser, filtrirt in einen 500 CC. fassenden Messkolben und wäscht den Rückstand aus. Nach dem Trocknen glüht und wägt man denselben; er besteht aus Quarzsand oder Gangart und aus ausgeschiedener Kieselsäure. Durch Behandeln mit kochender kohlen saurer Natronlösung lässt sich letztere abscheiden und bestimmen (§. 235. b.). — Gilt es die Beschaffenheit der Gangart genauer kennen zu lernen, so behandelt man sie nach den zur Zerlegung der Silicate angegebenen Methoden (S. 372. b.).

Mit dem auf 500 CC. gebrachten Filtrate verfährt man also:

1. Zur Bestimmung der Schwefelsäure verdampft man 100 CC., um den grössten Theil der Salzsäure zu entfernen, verdünnt dann mit etwa 200 CC. Wasser, versetzt mit Chlorbaryum und lässt mindestens 24 Stunden stehen. Dann erst filtrirt man den in der Regel entstandenen geringen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt ab.

\*) Ausser diesen in der Regel sich findenden Bestandtheilen trifft man bei sehr genauer Untersuchung oft auch noch auf Spuren von anderen, so fand A. Müller (Annal. d. Chem. u. Pharm. 86. 127.) in dem auf der Carlshütte unweit Alfeld verschmolzenen Bohnerz noch Kali, Arsensäure und Vanadinsäure in eben noch wägbaren, Chrom, Kupfer und Molybdän in unwägbaren Spuren. Ueber einen sehr vanadinreichen Eisenstein vergleiche H. Deville (Compt. rend. 49. 210; — Journ. f. prakt. Chem. 84. 255).

\*\*) Ist eine wägbare Menge Arsensäure zugegen, so muss das Abdampfen der salzsauren Lösung unterbleiben.

2. In 100 CC. bestimmt man die Phosphorsäure mittelst molybdänsauren Ammons (§. 134. I. b. β.). Man beachte, dass, wenn Arsensäure zugegen ist, auch diese durch Molybdänsäure abgeschieden werden kann. Jene würde daher eventuell zunächst durch Einleiten von Schwefelwasserstoff bei 70° C. zu entfernen sein.

3. In je 50 CC. bestimmt man das Eisen zwei Mal maassanalytisch mit Zinnchlorürlösung (S. 242). Enthielte die Lösung Eisenchlorür, so müssten die abgemessenen Portionen erst mit etwas chloresurem Kali erhitzt und dann bis zur Verjagung des Chlors gekocht werden.

4. 100 CC. fällt man nach §. 161. 2. (112) mit essigsurem Ammon, nachdem man sie, sofern die Lösung Eisenchlorür enthält, mit etwas Salpetersäure gekocht hat. Der Niederschlag, welcher nach vollkommenem Auswaschen zu trocknen, zu glühen und zu wägen ist, enthält alles Eisenoxyd, alle Thonerde, alle Phosphorsäure und gewöhnlich noch einen Antheil Kieselsäure. Man schmelzt ihn nach dem Wägen mit saurem schwefelsurem Kali bei allmählich gesteigerter kräftiger Hitze, bis er sich gelöst hat. Beim Behandeln der Schmelze mit Wasser bleibt hier noch vorhandene Kieselsäure ungelöst. — Die Thonerde ergibt sich aus der Differenz, wenn man die Kieselsäure, die Phosphorsäure und das Eisenoxyd von dem Gesamtniederschlage abzieht. Will man die Thonerde direct bestimmen, so ist die auf S. 466 (72) angegebene Methode die genaueste, nur ist dabei zu beachten, dass bei der Abscheidung des Eisens als Schwefeleisen die Phosphorsäure mit in die Lösung übergeht und, wenn die Menge der Thonerde genügend gross ist, gänzlich mit der Thonerde niederfällt, daher von dem Gewicht des Thonerdeniederschlages abzuziehen ist. Waltet dagegen die Phosphorsäure der Thonerde gegenüber vor, so ist der Thonerdeniederschlag phosphorsure Thonerde ( $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{PO}_5$ ) und die Thonerde daraus zu berechnen.

In dem Filtrate, welches von dem durch essigsures Alkali entstandenen Niederschlage abfiltrirt worden ist, bestimmt man Mangan und alkalische Erden wie es in §. 161. 2. (112) angegeben ist. — Sollte man bei der qualitativen Analyse wägbare Spuren von Kupfer oder Arsen gefunden haben, so sind diese zuerst mit Schwefelwasserstoff abzuscheiden. Man oxydirt in dem Falle das entstandene Eisenoxydul wieder mittelst Salpetersäure und schlägt dann den angegebenen Weg ein.

5. Eisenoxydul und Kohlensäure sind, wenn anwesend, so zu bestimmen, wie es beim Spatheisenstein angegeben werden wird.

### III. Raseneisenstein.

Die Raseneisensteine stellen Gemenge von Eisenoxydhydrat mit den basischen Eisenoxydsalzen von Kieselsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Arsensäure, Quellsäure, Quellsatzsäure und Huminsäure dar und enthalten ausserdem meist Gangart, Thonerde, Manganoxyde, Kalk und Bittererde.

Nachdem dieselben gepulvert und getrocknet sind, glüht man zunächst eine Probe in einem offenen Platintiegel, anfangs sehr gelinde, um die organischen Säuren zu verbrennen, allmählich stark und andauernd im schief gelegten Tiegel. Der Glühverlust entspricht dem Wasser und den organischen Substanzen.

Mit einer zweiten Portion, die man entweder gar nicht oder nur — zur Zerstörung der organischen Substanzen — ganz gelinde geglüht hat, verfährt man nach der in II. angegebenen Methode.

Sollen die organischen Säuren erkannt und bestimmt werden, so kocht man eine grössere Probe des fein gepulverten Erzes mit reiner Kalilauge, bis es sich in eine flockige Masse verwandelt hat. Man filtrirt alsdann ab und verfährt mit dem Filtrate nach §. 209. 11.

#### IV. Magneteisenstein.

Die Magneteisensteine enthalten das Eisen als Oxyduloxyd. Man analysirt sie wie die Rotheisensteine und bestimmt darauf in einer besonders abgewogenen, im Kohlensäurestrom in Salzsäure gelösten Portion das Eisenoxydul maassanalytisch mittelst einer Lösung von chromsaurem Kali (S. 235) oder das Eisenoxyd mit Zinnchlorürlösung (S. 242).

#### V. Spatheisenstein.

Die Spatheisensteine enthalten kohlen-saures Eisenoxydul, meist neben kohlen-saurem Manganoxydul und kohlen-sauren alkalischen Erden, oft gemengt mit Thon und Gangart.

Das gepulverte Mineral wird getrocknet.

- a. Den Wassergehalt bestimmt man nach §. 36.
- b. Den Gehalt an Kohlensäure ermittelt man am besten nach S. 367 e.
- c. Eine dritte Portion, etwa 8 bis 10 Grm., löst man in Salzsäure, setzt etwas chlo-saures Kali zu, um alles Eisenchlorür in Eisenchlorid zu verwandeln, kocht bis die Flüssigkeit nicht mehr nach Chlor riecht, filtrirt und verfährt mit Rückstand wie Lösung nach der bei Brauneisenstein angegebenen Methode.
- d. In einer vierten, im Kohlensäurestrom in Salzsäure gelösten Probe bestimmt man entweder das Eisenoxyd maassanalytisch mit Zinnchlorür (S. 242) oder das Eisenoxydul mit chromsaurem Kali (S. 235).

### B. Prüfung der Eisenerze auf ihren Eisengehalt.

#### §. 240.

##### 1. Maassanalytische Verfahrensweisen.

Zur Prüfung der Eisenerze auf ihren Eisengehalt sind viele maassanalytische Methoden in Vorschlag, in Aufnahme und zum Theil auch

wied  
acht  
hat  
habe  
hält  
der  
der

weg

die  
stion  
Roth  
Braun  
dicht  
hält  
Chlor  
Es i  
Gan

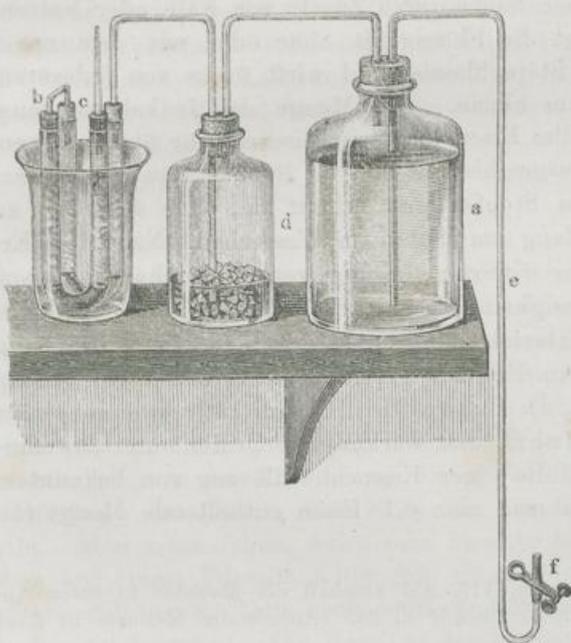
wieder in Verfall gekommen. Die so lange als bequemste und beste erachtete, welche auf der Anwendung des übermangansauren Kalis beruht, hat einen Stoss erlitten, seit Löwenthal und Lenssen\*) nachgewiesen haben, dass man in salzsauren Lösungen nur dann richtige Resultate erhält, wenn bei der Feststellung des Wirkungswerthes und beim Gebrauche der Chamäleonlösung gleiche Umstände in Betreff des Salzsäuregehaltes, der Verdünnung und der Temperatur obwalten (vergl. S. 425).

Von den im Folgenden angegebenen Methoden verdient die erste wegen ihrer Einfachheit und Genauigkeit besondere Beachtung.

#### Erste Methode.

Man löst die höchst fein gepulverte und je nach Umständen auf die eine oder andere Art getrocknete Probe des Eisenerzes durch Digestion mit Salzsäure bei gelinder Wärme, keineswegs bei Siedhitze. Bei Rotheisenstein ist rauchende Salzsäure unbedingt nothwendig, auch bei Brauneisenstein anzurathen. Nachdem die Zersetzung und Lösung beendet ist, verdünnt man etwas, fügt — sofern das Erz Eisenoxydul enthält — etwas chlorsaures Kali zu, kocht bis zur Austreibung allen freien Chlors und bestimmt das Eisenoxyd mittelst Zinnchlorür nach S. 242. Es ist nicht erforderlich, dass man die Flüssigkeit erst von der ungelösten Gangart abfiltrirt. Hebt man die Zinnchlorürlösung in einer Flasche auf

Fig. 173.



wie sie in Fig. 173 dargestellt ist, so hält

sie sich nach meiner

Erfahrung beliebig

lange ganz unverändert;

doch rathe ich, bei

jeder neuen Versuchs-

reihe ihren Wirkungswert

mit Hilfe einer

Eisenchloridlösung von

bekanntem Gehalte der

Sicherheit halber nochmals

festzustellen. Die

die Zinnchlorürlösung

enthaltende Flasche a

ist mit einem doppelt

durchbohrten Kaut-

schukstopfen luftdicht

verschlossen. Die Lö-

sung wird mittelst des

Hebers e abgelassen.

Die Luft, welche an

\*) Zeitschrift f. analyt. Chem. I. 329.

ihre Stelle tritt, durchstreicht erst die U-förmigen Röhren *b* und *c*, dann die Flasche *d*, welche alle Bimsstein enthalten, der mit einer stark alkalischen Lösung von pyrogallussaurem Kali getränkt ist. Diese Lösung wird in den Röhren und der Flasche durch Zusammengiessen von concentrirter Kalilauge und Pyrogallussäurelösung und zwar einige Zeit vor dem Zusammenstellen des Apparats bereitet; da das pyrogallussaure Kali den Sauerstoff der Luft sehr rasch absorhirt, so enthalten die Gefässe schon nach kurzer Zeit reines Stickgas.

Ist Alles vorbereitet, so steckt man eine Glasröhre in den Kautschukschlauch *f*, saugt, bis sich der Heber gefüllt hat, und schliesst alsdann den Quetschhahn. — Will man eine Pipette oder Quetschhahnbürette füllen, so steckt man, nachdem man den Quetschhahn der letzteren über das Ablaufröhrchen geschoben hat, die Spitze in den Schlauch, öffnet den Quetschhahn bei *f* und lässt die Flüssigkeit von unten nach oben einströmen. Man schliesst alsdann erst den Quetschhahn an *f*, dann den an der Bürette und nimmt letztere weg.

#### Zweite Methode.

Man bereitet wie bei der ersten Methode eine alles Eisen als Chlorid und weder Salpetersäure noch freies Chlor enthaltende Lösung des Eisenerzes, stumpft die freie Säure durch Zusatz von Kali- oder Natronlauge möglichst ab, bringt die Flüssigkeit ohne oder mit dem ungelösten Rückstand in eine Stöpselflasche und wirft festes von jodsaurem Kali völlig freies Jodkalium hinein. Die Menge des Jodkaliums muss nicht allein genügen, um alles Eisenchlorid in Eisenchlorür überzuführen, sondern auch, um alles ausgeschiedene Jod zu lösen. Man verschliesst die Flasche fest mit ihrem Stopfen und erhitzt sie, ohne denselben zu öffnen, eine halbe Stunde lang am besten im Wasserbad. Nach dem Erkalten fügt man von einer titrirten Lösung von unterschwefligsaurem Natron hinzu, bis die Flüssigkeit fast entfärbt ist, dann dünnen Stärkekleister, endlich weiteres unterschwefligsaures Natron bis zur Entfärbung des Jodamylums. 1 Aeq. in Freiheit gesetzten Jods entspricht 2 Aeq. Eisen (Fr. Mohr\*), — C. D. Braun\*\*). Braun räth (wie in seiner ersten Abhandlung auch Mohr), den Wirkungswerth der unterschwefligsauren Natronlösung mit Hilfe einer Eisenchloridlösung von bekanntem Gehalt festzustellen, indem man eine 0,1 Eisen enthaltende Menge (10

\*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 113. 257 (enthält die Methode in ihren Anfängen); Zeitschrift für analytische Chemie 2. 243 (enthält die Methode in ihrer jetzigen Form).

\*\*\*) Journ. f. prakt. Chem. 81. 423. u. Zeitschrift f. analyt. Chem. 1. 35 (enthält bereits vollständig das obige Verfahren, angewendet zum Behufe der Salpetersäurebestimmung).

oder 20 CC. gerade so behandelt, wie es oben angegeben wurde. Man erfährt alsdann unmittelbar die Beziehung zwischen unterschwefligsauren Natronlösung und zu Chlorid gelöstem Eisen. In seiner neuesten Abhandlung empfiehlt Fr. Mohr den Wirkungswerth der Lösung des unterschwefligsauren Natrons mittelst sauren chromsauren Kalis festzustellen. Man löse 4,919 Grm. geschmolzenes saures chromsaures Kali zu ein Liter und verwende zur Titrestellung 20 CC. dieser Lösung. Man bringt sie in eine Stöpselflasche, setzt Salzsäure und Jodkalium zu, digerirt  $\frac{1}{2}$  Stunde in gelinder Wärme und lässt dann unterschwefligsaure Natronlösung einwirken, bis die Jodamylum-Reaction verschwunden ist. Die Concentration der Lösung des unterschwefligsauren Natrons ist richtig, wenn man zu 20 CC. der Lösung des chromsauren Kalis auch etwa 20 CC. von jener gebraucht. Die bei dem Versuch verbrauchte Menge der Lösung des unterschwefligsauren Natrons entspricht 0,112 Grm. Eisen (welches in Form von Chlorid vorhanden ist).

Die Beleganalysen, welche Mohr anführt, sind befriedigend, ebenso die Zahlen, welche Braun erhielt. Die von mir erhaltenen Resultate waren ebenfalls ganz befriedigend, wenn ich unter einigermaassen gleichen Verhältnissen arbeitete, etwas abweichend, wenn ich die Verdünnung und den Gehalt an Salzsäure wesentlich abänderte \*).

#### *Dritte Methode.*

Man stellt eine salzsaure Lösung dar wie bei der ersten Methode, verdünnt, reducirt mit Zink im Kohlensäurestrom (Seite 241) und bestimmt das entstandene Eisenchlorür mittelst einer titrirten Lösung von übermangansaurem Kali unter Anwendung des besonderen Verfahrens, welches Seite 425 und Seite 426 für Salzsäure enthaltende Eisenoxydulösungen empfohlen ist.

#### *Vierte Methode.*

Man schmelzt das sehr fein gepulverte Eisenerz mit saurem schwefelsaurem Kali bei einer anfangs gelinden, allmählich starken Hitze andauernd, aber nicht so lange, dass das zweite Aequivalent Schwefelsäure vollständig entweicht, löst den Rückstand in verdünnter Schwefelsäure, reducirt die Lösung durch Kochen mit Zink in dem Seite 230 abgebildeten Apparate, bis sie oxydfrei ist, und bestimmt schliesslich das Eisenoxydul mittelst einer titrirten Lösung von übermangansaurem Kali nach S. 229. — Die Schwierigkeit in der Ausführung dieses Verfahrens liegt darin, dass die Entfärbung der Lösung kein Kriterium für die beendigte Reduction abgibt. Man muss daher, wenn man dieselbe beendigt glaubt, ein Tröpfchen auf einem Porzellanteller mit einem Tropfen Rhodankaliumlösung zusammenbringen. Tritt noch deutliche Röthung ein, so ist die Reduction noch nicht beendigt. Die Reaction des Rhodankaliums auf Eisenoxyd ist

\*) Zeitschrift f. analyt. Chem. 1. 35.

so empfindlich, dass man ganz schwache Röthungen nicht zu berücksichtigen braucht.

## 2. Gewichtsanalytische Verfahrensweisen.

Von diesen führe ich die Fuchs'sche \*) an, da durch zwei vor einigen Jahren erschienene Abhandlungen von J. Löwe\*\*) und R. König\*\*\*) die ungünstigen Angaben widerlegt worden sind, welche andere Chemiker in Betreff dieser Methode gemacht haben.

### a. Gewöhnliches Verfahren (nach Löwe's a. a. O. gegebener Beschreibung).

Man erhitze in einem langhalsigen, etwa 500 CC. fassenden, schief gelegten Glaskolben von besseren Eisenerzen 1 bis 1,5 Gramme, von schlechteren 2 bis 3 Grm. im Zustande feinsten Pulvers mit starker Salzsäure, füge, sobald alles Eisenoxyd gelöst ist, etwas chloresaures Kali in kleinen Portionen und am besten in Form geschmolzener Stückchen zu, bis die Flüssigkeit deutlich nach Chlor riecht, und setze das Erhitzen fort, bis kein Geruch nach Chlor mehr zu bemerken. Man verdünnt mit Wasser, bis der Kolben halb gefüllt ist, schliesst den Hals mit einem fehlerfreien Kork, in welchen eine 10 Zoll lange, an beiden Seiten offene, nicht zu enge Glasröhre luftdicht eingepasst ist, gibt dem Kolben eine schiefe Lage und erhitzt mindestens  $\frac{1}{4}$  Stunde lang zu mässigem Kochen, um Gewissheit zu erlangen, dass jede Spur von Chlorgas oder von Luft, die in dem nachgefüllten Wasser wie in dem Raume des halbgefüllten Kolbens war, vollständig ausgetrieben ist.

Während die Lösung unausgesetzt im Kochen bleibt, öffnet man den Kork und senkt einen Streifen blanken, reinen Kupferblechs, welcher an einem dünnen Platindraht befestigt ist, in die Lösung langsam ein. Mit dem zum Verschlusse dienenden Kork hängt man ihn erst im Halse des Kolbens auf, damit er sich vorwärmt, weil sonst leicht die Flüssigkeit emporspritzt. Dann erst öffnet man den Kork wieder und lässt den Kupferstreifen bis auf den Boden des Kolbens horizontal nieder, so dass er von der Flüssigkeit vollständig bedeckt wird, dreht den Kork fest ein, stellt den Kolben wieder schief und trägt Sorge, dass die das Kupferblech überlagernde Eisenlösung nie bei dieser Manipulation aus dem Sieden kommt. Das Kochen muss langsam und nicht zu heftig sein, man setzt es fort, bis die Eisenlösung vollständig reducirt und somit entweder ganz farblos oder wenigstens so unbedeutend grünlich gefärbt ist, dass eine Bestimmung ihres Farbetones unsicher wird. Nach zwei Stunden ist der Zweck in der Regel vollständig erreicht, aber auch ein drei bis vier Stun-

\*) Journ. f. prakt. Chem. 17. 160.

\*\*) Ebendas. 72. 28.

\*\*\*) Ebendas. 72. 36.

den lang fortgesetztes Kochen ist ohne allen nachtheiligen Einfluss auf die Richtigkeit des Resultates. Während des Kochens muss das Kupfer immer vollständig von der Lösung bedeckt sein. Da ein Nachgiessen von Wasser ganz unstatthaft ist, so hat man gleich anfangs dafür zu sorgen, dass die Wassermenge genügt.

Der anzuwendende Kupferstreifen wiege etwa 6 Grm. Man stellt ihn aus galvanisch ausgefälltem Kupferblech und von der Breite und Länge dar, dass er bequem in den Hals des Kolbens geschoben werden und im Bauche desselben horizontal liegen kann. Man scheuert ihn mit Sandpapier blank, wägt ihn dann und verbindet ihn mit dem Platindraht.

Sobald die Reduction des Eisenchlorids beendigt ist, öffnet man den Kork, hebt aus der noch immer kochenden Lösung den Kupferstreifen mittelst des Platindrahtes schnell heraus, senkt ihn in ein mit destillirtem Wasser gefülltes Becherglas, spült ihn mit der Spritzflasche ab, trocknet ihn vollständig zwischen Fliesspapier, trennt ihn von dem Platindraht, wägt und bringt nach dem Schema:  $\text{Fe}_2\text{Cl}_3 + 2\text{Cu} = 2\text{FeCl} + \text{Cu}_2\text{Cl}$  für 1 Aeq. gelöstes Kupfer 1 Aeq. Eisen in Rechnung. Der anfängliche Glanz des Kupferstreifens verschwindet während der Operation. Letzterer erscheint nachher matt, aber nicht schwärzlich, wie dies der Fall zu sein pflegt, wenn man sich gewöhnlichen Kupferbleches bedient.

In chemisch reinem Eisenoxyd fand J. Löwe in vier Versuchen 99,7, 99,6, 99,6, 99,6 Proc. Eisenoxyd.

König (a. a. O.) verfährt im Ganzen gleich. Er empfiehlt, den herausgenommenen Kupferstreifen dadurch zu trocknen, dass man ihn erst längere Zeit in heissem Wasser liegen lässt, damit alle in die Poren eingedrungene Salzlösung ausgewaschen werde, dass man sodann durch Eintauchen in absoluten Alkohol des Wassers, und endlich durch Aether den Alkohol entfernt. Ein während des Kochens zu befürchtendes Abstossen kleiner Theile des Bleches vermeidet König in der Weise, dass er dasselbe mit Platindraht umwickelt. Letzterer wirkt federnd, verhindert so das Anstossen des Kupfers an die Glaswände und beschleunigt ausserdem die Reduction.

König erhielt bei verschiedenen Versuchen zwischen 99,5 und 100,5 Proc. schwankende Resultate.

#### b. Modificirtes Verfahren.

Enthalten Eisenerze Titansäure in irgend erheblicher Menge, so lässt sich nach Fuchs das in a. angegebene Verfahren nur in modificirter Weise anwenden. Da dieser Fall verhältnissmässig selten vorkommt, so verweise ich auf die Originalabhandlung \*).

Enthält das Eisenerz Arsensäure, so ist die Methode ebenfalls nicht anwendbar, weil sich alsdann das Kupfer mit schwärzlichen Schuppen

\*) Journ. f. prakt. Chem. 18. 495; — ferner König, Journ. f. prakt. Chem. 72. 38,

von Arsenikkupfer überzieht. Man kann in dem Fall die Arsensäure durch Schmelzen des Erzpulvers mit kohlen saurem Natron und Auslaugen entfernen, den Rückstand in Salzsäure lösen und mit dieser Lösung nach a. verfahren.

### 13. Chromeisenstein.

#### §. 241.

Der Chromeisenstein ist im Wesentlichen Chromoxyd-Eisenoxydul; nicht selten ist ein Theil des Chromoxyds durch Eisenoxyd und Thonerde, ein Theil des Eisenoxyduls durch Magnesia vertreten. Ausserdem begegnet man den Chromeisenerzen beigemengten Silicaten, geringen Mengen von Kalk, von Manganoxyden, von Titansäure etc.

Die folgende Methode der Analyse gestattet sowohl eine blosser Ermittlung des Chromgehaltes, als auch genaue Bestimmung aller Bestandtheile.

Man zerreibt das Chromeisenerz zunächst zum unfehlbaren Pulver. Diese Operation muss mit Geduld und Gewissenhaftigkeit ausgeführt werden, denn sie ist die erste Bedingung des Gelingens. Man verwendet je nach Umständen das Pulver lufttrocken oder bei 100° C. getrocknet.

Man schmelze etwa 0,5 Grm. des Erzpulvers in einem geräumigen Platintiegel mit 6 Grm. saurem schwefelsaurem Kali 15 Minuten lang bei einer den Schmelzpunkt des letzteren kaum übersteigenden Temperatur, steigere dann die Hitze etwas, so dass der Boden des Tiegels eben rothglühend erscheint, und erhalte so während 15 bis 20 Minuten. Die Schmelze darf nie höher steigen, als bis zur halben Höhe des Tiegels. Die Masse beginnt während dieser Periode ruhig zu fließen, Dämpfe von Schwefelsäurehydrat entweichen reichlicher. Nach Ablauf der 20 Minuten steigert man die Hitze so, dass das zweite Aequivalent Schwefelsäure ausgetrieben und selbst das schwefelsaure Eisen- und Chromoxyd theilweise zersetzt wird. Zu der geschmolzenen Masse gibt man 3 Grm. reines kohlen saures Natron, erhitzt zum Schmelzen und setzt nach und nach im Verlaufe einer Stunde, während welcher man gelinde Rothgluth erhält, 3 Grm. Salpeter zu, dann erhitzt man 15 Minuten lang zum hellen Rothglühen. Die erkaltete Schmelze wird mit siedendem Wasser behandelt, heiss filtrirt und der Rückstand mit siedendem Wasser ausgewaschen. Der Rückstand wird mit Salzsäure warm digerirt. Bleibt unaufgeschlossenes Erz ungelöst, so ist dies nicht etwa zurückzuwägen, sondern neuerdings aufzuschliessen. In dem alkalischen, alles Chrom als chromsaures Alkali enthaltenden Filtrat finden sich zuweilen geringe Mengen von Mangansäure, Kieselsäure, Thonerde und selten von Titansäure. Zur Abscheidung derselben verdampft man die Lösung mit überschüssigem salpetersaurem Ammon im Wasserbade bis fast zur Trockne und bis alles freigewordene Ammoniak ausgetrieben ist. Nach Zusatz von Wasser bleiben Kieselsäure, Titansäure, Thonerde und Manganoxyd ungelöst. Man filtrirt sie ab, ver-

setzt  
übers  
Am  
das a  
Decar  
im W  
der M  
klein  
wägt  
einig  
aus,  
(T. S

mit s  
im al

Ob r  
lehre

schie  
nach  
und  
setzt  
entfe  
noch  
und  
bene  
Filtre  
man  
und  
zwise  
als S  
stand  
welch  
der K

setzt das Filtrat, um die Chromsäure zu Chromoxyd zu reduciren, mit überschüssiger schwefliger Säure, erhitzt vorsichtig zum Kochen, setzt Ammon in geringem Ueberschuss zu, kocht einige Minuten und wäscht das abgeschiedene Chromoxydhydrat durch wiederholtes Auskochen und Decantiren unter Abgiessen der Flüssigkeit durch ein Filter aus, bis sich im Waschwasser keine Schwefelsäure mehr nachweisen lässt. Nachdem der Niederschlag getrocknet und geglüht ist, enthält er in Folge eines kleinen Rückhaltes an Alkalien geringe Mengen chromsaures Alkali. Man wägt ihn deshalb noch nicht, sondern kocht ihn mit etwas Wasser, fügt einige Tropfen schweflige Säure, dann Ammon zu, filtrirt wiederum, wäscht aus, trocknet, glüht und wägt das nun vollkommen reine Chromoxyd (T. S. Hunt \*), — F. A. Genth \*\*).

Die Bestandtheile der salzsauren Lösung, sowie die durch Abdampfen mit salpetersaurem Ammon abgeschiedenen Körper trennt man nach den im allgemeinen Theil angegebenen Methoden.

#### 14. Kupferkies.

##### §. 242.

Der Kupferkies enthält Kupfer, Eisen, Schwefel, ausserdem Gangart. Ob noch weitere Metalle vorhanden sind, muss eine qualitative Analyse lehren.

Das höchst fein gepulverte Mineral trocknet man bei 100° C.

a. Man übergiesst und erwärmt eine Probe, etwa 1 Grm., in einem schief liegenden langhalsigen Kolben mit rauchender Salpetersäure, setzt nach einiger Zeit starke Salzsäure zu, digerirt bis zu völliger Zersetzung und verdampft bei gelinder Hitze bis fast zur Trockne. Hat die zugesetzte Salzsäure nicht hingereicht, alle Salpetersäure zu zersetzen und zu entfernen, so fügt man eine neue Menge Salzsäure zu und verdampft nochmals wie angegeben. Nachdem man Wasser zugesetzt, filtrirt man und sammelt den Rückstand, der zuweilen noch etwas ungelöst gebliebenen Schwefel enthält, auf einem bei 100° C. getrockneten gewogenen Filter. Nachdem man bei 100° C. getrocknet und gewogen hat, erhitzt man das Filter bei Luftzutritt, bis aller etwa vorhandene Schwefel entfernt und das Filter vollständig verbrannt ist, und bringt eine etwaige Differenz zwischen den Gewichten des getrockneten und des geglühten Rückstandes als Schwefel in Rechnung. Dass dies nur zulässig ist, wenn der Rückstand aus einer quarzigen Gangart oder überhaupt einer solchen besteht, welche bei 100° C. kein Wasser zurückhält, ist selbstverständlich. Wäre der Rückstand von anderer Beschaffenheit, so müsste ein etwaiger Gehalt

\*) Sill. Amer. Journ. [2] V. 418.

\*\*) Chem. News 1862. p. 32; Zeitschrift f. analyt. Chem. 1. 498.

desselben an ungelöstem Schwefel nach Seite 413 a. bestimmt werden. War dem Erze Bleiglanz beigemischt, so kann der Rückstand schwefelsaures Bleioxyd enthalten. Man digerirt ihn dann mit weinsauerm oder essigsauerm Ammon, um dieses auszuziehen, fällt aus der Lösung das Blei mit Schwefelwasserstoff, bestimmt es als Schwefelblei (S. 260) und berechnet daraus den der Hauptmasse des Schwefels zuzurechnenden Schwefel und den im Rückstande gebliebenen Antheil Blei.

Die salzsaure Lösung bringt man auf 250 CC.

*α.* 100 CC. verdünnt man, versetzt mit Chlorbaryum und bestimmt die durch Oxydation des Schwefels entstandene Schwefelsäure nach §. 132. I. 1.

*β.* 100 CC. verdünnt man, setzt erforderlichen Falles noch etwas Salzsäure zu und fällt bei 70° C. mit Schwefelwasserstoff. Nachdem sich der Niederschlag abgesetzt hat, wäscht man ihn durch mit Filtration verbundene Decantation unter Zusatz von etwas Schwefelwasserstoffwasser aus. Besteht er nur aus Schwefelkupfer oder solchem und Schwefelarsen, so trocknet man ihn, glüht ihn unter Schwefelzusatz im Wasserstoffstrom und wägt ihn als Kupfersulfür (S. 279. 3.), — enthält er dagegen Schwefelantimon, so breitet man das Filter auf einer Glasplatte aus, spritzt den Niederschlag in eine Porzellanschale ab, trocknet das Filter auf der Glasplatte und bringt es wieder in den Trichter. Den Niederschlag aber erhitzt man mit einer mässig concentrirten Lösung von Einfach-Schwefelkalium im Wasserbade, fügt nach halbstündiger Digestion ziemlich viel Wasser zu (sonst bleibt etwas Schwefelkupfer gelöst), filtrirt durch das erste Filter, trocknet und behandelt wie angegeben. Enthält der Schwefelkupferniederschlag Blei oder Wismuth, so wägt man das antimonfreie Schwefelkupfer nicht sofort als Sulfür, sondern man röstet es, löst den Rückstand in Salpetersäure oder Königswasser, versetzt mit Ammon bis neutral, dann mit kohlen-sauerm Ammon, erwärmt, filtrirt, löst den Rückstand in verdünnter Salpetersäure, wiederholt die Fällung mit kohlen-sauerm Ammon, fällt aus dem angesäuerten Filtrate das Kupfer durch Schwefelwasserstoff und wägt es als Sulfür.

Die von dem ersten Schwefelwasserstoffniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit dampft man unter Zusatz von Salpetersäure ein, fällt das Eisen nach Seite 469 (77) und bestimmt im Filtrate Mangan, Zink, Nickel etc.

*b.* Enthalten die Erze Antimon und Arsen in bestimmbarer Menge, so oxydirt man, da beim Eindampfen der Königswasserlösung mit Salzsäure Antheile dieser Metalle sich als Chlorverbindungen verflüchtigt haben können, eine neue Probe des feingepulverten Erzes mit rauchender Salpetersäure, verdampft, um die Salpetersäure zu entfernen, mit Schwefelsäure zur Trockne, löst den Rückstand mit Salzsäure und Wasser, filtrirt, fällt bei 70° C. mit Schwefelwasserstoff (S. 310), filtrirt, behandelt den ausgewaschenen Niederschlag wie zuvor angegeben mit Schwefelkaliumlösung, filtrirt und bestimmt im Filtrate Arsen und Antimon nach

S. 52  
den  
zur  
diese  
Port  
neue  
ange

kiese  
gena

Met

phos  
arm  
100  
und  
deck  
nich  
Erst  
frei  
Flan  
Was  
mit  
in d  
zeug  
Kup  
roth  
dass  
bar

ste  
fäh  
fels  
Ein  
sich  
glan  
sich  
bei  
zun  
Nac  
wer  
noc

S. 523 (198) oder nach einer andern der im §. 165 angegebenen Methoden. Das Kupfer und die anderen Metalle kann man bei dieser Analyse zur Controle nochmals bestimmen. Man kann auch das Erz nur nach dieser letzteren Methode zersetzen und lösen und alle Metalle in einer Portion bestimmen, dann muss man aber zur Schwefelbestimmung eine neue Menge nehmen und kann diese dann nach einer der in §. 148. II. angegebenen Verfahrungsweisen ausführen.

Handelt es sich um eine blosser Kupferbestimmung in Kupferkiesen oder anderen Kupfererzen, so rathe ich, wenn die Resultate recht genau sein sollen, gleichfalls zu dem eben beschriebenen Verfahren.

Fr. Mohr \*) empfiehlt zur Kupferbestimmung in Erzen folgende Methode.

1. Für oxydische Erze (Kupferoxyd, Kupferoxydul, Malachit, phosphorsaures Kupferoxyd). Man übergiesse von reichen Erzen 5, von armen 10 Grm. des fein zerriebenen Erzes in einer Porzellanschale von 100<sup>mm</sup> Durchmesser mit etwas Schwefelsäure, Wasser und Salpetersäure und erwärme, nachdem man die Schale mit einem grossen Uhrglase bedeckt hat, zum Sieden. Sobald die Masse beinahe trocken geworden und nicht mehr spritzt, nehme man das Uhrglas weg und verstärke die Flamme. Erst bei einer hohen Temperatur entweicht Schwefelsäurehydrat und wasserfreie Schwefelsäure aus dem schwefelsauren Eisenoxyd; man verstärkt die Flamme so weit, bis das Rauchen aufhört, lässt erkalten, gibt destillirtes Wasser zu, erhitzt zum Sieden, filtrirt in eine kleine Platinschale, süsst mit heissem Wasser aus, bringt das eingedampfte Waschwasser ebenfalls in die Platinschale und fällt schliesslich, nachdem man sich zuvor überzeugt hat, dass der in Wasser unlösliche Rückstand auch an Säuren kein Kupfer mehr abgibt, das Kupfer mit Zink nach S. 277. 2. — Die hellrothe Farbe des Kupfers zeigt, dass dasselbe rein ist. — Man erkennt, dass das Verfahren des Aufschliessens darauf abzielt, die durch Zink fällbaren Metalle (Blei, Antimon und Zinn) möglichst zu entfernen.

2. Geschwefelte Erze, gemischte Hüttenproducte, Rohstein. Das Pulvern muss mit besonderer Sorgfalt geschehen. Man verfährt wie bei 1, wendet 5 Grm. Erz an und erhitzt wie zuvor mit Schwefelsäure, Wasser und einer grösseren Menge Salpetersäure. Man lässt die Einwirkung unter gelinder Wärme in der bedeckten Porzellanschale vor sich gehen, wobei ein reichliches Spritzen und Abfliessen von dem Uhrglase stattfindet. Es scheidet sich eine grosse Menge Schwefel ab, der sich vereinigt und Erzpulver einschliesst. Man trocknet die Flüssigkeit bei stärkerer Wärme ein, entfernt das Uhrglas, steigert die Hitze bis zum Verbrennen des Schwefels und zum Verflüchtigen der freien Säure. Nach dem Erkalten gibt man eine neue Portion Salpetersäure und sehr wenig Schwefelsäure hinzu; auftretende rothe Dämpfe geben Zeugniß von noch vorhandenem unzersetzten Erz. Man verdampft wieder zur Trockne

\*) Zeitschrift f. analyt. Chem. 1. 143.

wie zuvor, lässt erkalten, befeuchtet nochmals mit Salpetersäure und brennt zum dritten Male ab. Die dreimalige Wiederholung der Operation ist bei reichen Kupfererzen unvermeidlich. Die Auslaugung des Rückstandes und die Kupferbestimmung wird wie bei 1. ausgeführt.

Von den zu dem gedachten Zwecke vorgeschlagenen maassanalytischen Methoden ist für die Zwecke des Praktikers die auf der Anwendung einer titrirten Lösung von Schwefelnatrium beruhende die entsprechendste. Künzel \*) räth, dieselbe in folgender Weise auszuführen. Die Schwefelnatriumlösung bereitet man durch Uebersättigen einer von Kohlensäure freien Natronlauge mit Schwefelwasserstoff und darauf folgendes Erhitzen der Lösung zur Austreibung des überschüssigen Schwefelwasserstoffs. Die Lösung wird so verdünnt, dass 1 CC. derselben etwa 0,01 Grm. Kupfer fällt. Um dieselbe für Kupfer zu titriren, löse man 10 Grm. reines Kupfer in Salpetersäure, verdünne die Lösung auf ein Liter, nehme davon 20 CC., entsprechend 0,20 Grm. Kupfer, übersättige mit Ammoniak, verdünne mit Wasser, erhitze zum Kochen und setze unter stetem Umrühren so lange von der Schwefelnatriumlösung zu, bis ein Tropfen der Flüssigkeit feuchtes, frisch gefälltes Schwefelzink nicht mehr braun färbt. Hätte man bei dem Versuche viel weniger als 20 CC. Schwefelnatriumlösung gebraucht, so wäre dieselbe entsprechend zu verdünnen und der Versuch zu wiederholen. Das erforderliche Schwefelzink bereitet man auf die Weise, dass man gewöhnliches Zink in Salzsäure löst, die Lösung mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt und mit wenig Schwefelnatriumlösung zum Kochen erhitzt, wodurch das in dem käuflichen Zink enthaltene Blei vollständig ausgefällt wird. Die filtrirte Lösung versetzt man darauf mit so viel Schwefelnatriumlösung, dass noch etwas Zink gelöst bleibt. Diesen Brei von Schwefelzink mit überschüssiger Zinklösung vertheilt man bei der Anwendung dann möglichst gleichmässig auf mehrfach übereinander gelegtem Filtrirpapier.

Um nun mittelst der in Betreff ihres Wirkungswerthes bekannten Schwefelnatriumlösung in einem Erze das Kupfer zu bestimmen, löst man das fein gepulverte unter Zusatz von Salpetersäure in Salzsäure auf, verdampft zur Trockne, erhitzt zur Abscheidung der Kieselsäure auf 120 bis 150° C., nimmt den Rückstand mit Salzsäure und Wasser auf, fällt das Eisen mit essigsaurem Natron, erhitzt die eisenfreie, stark mit Ammoniak versetzte Lösung zum Kochen, setzt Schwefelnatriumlösung zu, bis ein Tropfen der Flüssigkeit auf Schwefelzink keine Veränderung mehr hervorbringt und berechnet aus der verbrauchten Menge der titrirten Lösung den Gehalt an Kupfer. Nach Künzel's Erfahrungen betragen die Fehler dieser Methode bei guter Arbeit höchstens  $\frac{1}{4}$  Procent.

Man erkennt, dass die hier angewandte Endreaction darauf beruht, dass bei der Einwirkung ammoniakalischer Kupferoxydlösung auf hydratisches Schwefelzink Schwefelkupfer gefällt wird, während Zink sich auflöst.

\*) Journ. f. prakt. Chem. 88. 486; — Zeitschrift f. analyt. Chem. 2. 373.

## 15. Kupfer-Nickelstein.

## §. 243.

Bei der Darstellung des Kupfernickels oder Nickels aus nickelhaltigen Kupferkiesen erhält man als Zwischenproducte Kupfer-Nickel-Steine, die im Wesentlichen aus Schwefelkupfer, Schwefeleisen und Schwefelnickel bestehen, aber meist auch Arsen, Antimon, Kobalt und zuweilen Blei enthalten. Diese wie die weiteren Zwischenproducte sind in neuerer Zeit oft Gegenstand quantitativer Analyse.

Man führt dieselbe unter Anwendung einer fein gepulverten richtigen Durchschnittsprobe genau nach dem Gange aus, den ich in §. 242. für Kupferkiese angegeben habe.

Nachdem man aus der salzsauren Lösung (a.  $\beta$ .) das Kupfer und die übrigen durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metalle abgeschieden, das Filtrat durch Salpetersäure in Siedhitze wieder oxydirt und das Eisen nach Seite 469 (77) gefällt hat, versetzt man das von dem Niederschlage des basischen Eisensalzes getrennte Filtrat zunächst mit Ammon im Ueberschuss. Scheidet sich dabei noch eine geringe Menge Eisenoxyd ab, so filtrirt man, löst das nur zwei Mal ausgewaschene Eisenoxydhydrat wieder in Salzsäure und fällt nochmals mit Ammon. Die ammoniakalische eisenfreie Lösung versetzt man jetzt mit Schwefelammonium, so dass dieses vorwaltet, fügt dann ohne Weiteres Essigsäure zu, bis die Flüssigkeit deutlich sauer reagirt, lässt absitzen, filtrirt das Schwefelnickel ab, wäscht es mit Schwefelwasserstoff enthaltendem Wasser aus, trocknet und röstet es. Den so erhaltenen Rückstand löst man in Königswasser, verdampft die freie Säure fast vollständig, fällt sodann die verdünnte Lösung in Siedhitze mit reiner Kalilauge, wäscht den Niederschlag durch Auskochen und Decantiren durch ein Filter aufs Vollständigste aus, glüht, äschert das Filter ein, reducirt im Wasserstoffstrom (S. 215 u. 216) und wägt. Man löst alsdann in Salpetersäure, filtrirt etwa ungelöst bleibende Kieselsäure ab, wägt sie und zieht sie von dem Nickel ab. Ist etwas Kobalt zugegen, so wird dessen Menge nach Seite 477 (97) bestimmt und vom Nickel abgezogen. — Handelt es sich dagegen, wie dies bei der Analyse von Kobalterzen der Fall, um die Scheidung kleiner Nickelmengen von viel Kobalt, so ziehe ich es vor, das Nickel nach Seite 478 (100) aus der das Kobalt als Kobaltidecyan kalium, das Nickel als Cyannickel-Cyankalium enthaltenden Lösung durch Quecksilberoxyd abzuscheiden. Wiederholt man mit dem abgeschiedenen die genannte Trennungsmethode noch einmal, so kann man sicher sein, das Nickel ganz rein zu erhalten, was bei einmaliger Scheidung nicht immer der Fall ist.

Sollen in Kupfer und Nickel enthaltenden Präparaten die Metalle maassanalytisch bestimmt werden, so kann man — wenn annähernde Resultate genügen — das von Künzel \*) empfohlene Verfahren wählen. Die Art, wie mit Hülfe desselben das Kupfer bestimmt wird, ist bereits Seite 798 angegeben worden. Aus dem Titre der Schwefelnatriumlösung für Kupfer ergibt sich selbstverständlich auch der für Nickel. Der Controlé halber ist es aber gut, die Schwefelnatriumlösung auch direct auf Nickel zu stellen. Man löst zu dem Ende eine bekannte Menge Nickel in Salpetersäure, fügt Ammoniak im Ueberschuss hinzu, verdünnt und setzt so lange Schwefelnatriumlösung zu, bis ein Tropfen der Flüssigkeit Nitroprussidnatriumlösung röthet oder eine ammoniakalische Silberlösung schwach braun färbt. Um diese Reactionen zu bewerkstelligen, taucht man einen Streifen Filtrirpapier in die Flüssigkeit; das Schwefelnickel bleibt an dem Rande hängen, während die Flüssigkeit aufgesaugt wird und nun durch Betupfen mit Silber- oder Nitroprussidnatriumlösung geprüft werden kann. Bei der Untersuchung von Nickelkupfersteinen etc. verfährt man zum Behufe der Lösung, der Abscheidung der Kieselsäure und des Eisens, sowie zur Titrirung des Kupfers nach der auf Seite 798 beschriebenen Methode und fügt endlich, nachdem für Kupfer die Endreaction eingetreten und die dafür verbrauchte Schwefelnatriumlösung abgelesen ist, weitere Schwefelnatriumlösung zu, bis auch die Endreaction für Nickel eingetreten ist. Die weiter verbrauchte Lösung ist dem vorhandenen Nickel proportional. Künzel gibt die Fehlergrenze für Nickel auf höchstens  $\frac{3}{4}$  Proc. an.

## 16. Schwefelkies.

### §. 244.

Der Schwefelkies enthält ausser Schwefel und Eisen oft etwas Arsen, Zink, Kupfer, Kobalt, Mangan und andere Metalle, sowie in Königswasser unlöslichen Rückstand. In manchen Schwefelkiesen findet sich Gold und Thallium in geringen Spuren.

#### A. Vollständige Analyse.

Das sehr fein zerriebene Mineral trocknet man bei 100° C.

##### a. Bestimmung des Schwefels und Arsens, Prüfung auf Antimon und Gold.

Man mengt aufs Innigste etwa 1 Grm. des Kiespulvers mit 4 Thln. reinen kohlsauren Kalis und 4 Thln. reinen salpetersauren Kalis, erhitzt in einem Porzellantiegel vorsichtig zum Schmelzen, bringt den Tiegel sammt Inhalt in ein Becherglas, setzt Wasser zu, erhitzt andauernd, zuletzt zum

\*) Journ. f. prakt. Chem. 88. 486; — Zeitschr. f. analyt. Chem. 2. 373.

Kochen, filtrirt die Lösung in einen 500 CC. enthaltenden Messkolben, wäscht den Rückstand vollständig mit siedendem Wasser aus, lässt erkalten, füllt bis zur Marke und mischt durch Schütteln. In 200 CC. der alkalischen Lösung bestimmt man alsdann die Schwefelsäure nach §. 132. I. 1. und berechnet daraus den Gehalt an Schwefel. — Die übrigen 300 CC. verdampft man mit reiner Schwefelsäure im Wasserbade, bis alle Salpetersäure verjagt ist, nimmt den Rückstand mit salzsäurehaltigem Wasser auf und leitet in die auf 70° C. erhitzte Flüssigkeit andauernd Schwefelwasserstoff ein. Entsteht ein Niederschlag, so sammelt man denselben auf einem bei 100° C. getrockneten gewogenen Filterchen, trocknet, erschöpft mit reinem Schwefelkohlenstoff und wägt das Arsensulfür. Das gewogene kann schliesslich auf einen Gehalt an Antimon geprüft werden.

Den der Hauptsache nach aus Eisenoxyd bestehenden, beim Behandeln der Schmelze mit Wasser gebliebenen Rückstand trocknet man, glüht ihn im Wasserstoffstrom und behandelt das metallische Eisen mit verdünnter reiner Salpetersäure. Bleibt ein Rückstand, so wäscht man denselben aus, löst ihn in Königswasser und prüft die Lösung auf Gold. Bei zweifelhaftem Resultat ist der Versuch mit einer grösseren Menge Schwefelkies zu wiederholen. Das Schmelzen kann dann in einem hessischen Tiegel vorgenommen werden.

b. *Bestimmung des Eisens, Kupfers, Zinks etc., sowie des in Säuren unlöslichen Rückstandes.*

Man digerirt 2 bis 3 Grm. des höchst feinen Kiespulvers mit Königswasser bis zu vollständigster Zersetzung, dampft — um die Salpetersäure zu entfernen — wiederholt mit Salzsäure ab, versetzt mit Wasser, filtrirt, wäscht den ungelöst bleibenden Rückstand aus, trocknet, glüht und wägt ihn. Die salzsaure Lösung behandelt man mit Schwefelwasserstoff bei 70° C. Ist kein anderes Metall als Kupfer (und etwa Arsen) vorhanden, so bestimmt man jenes als Sulfür (§. 119. 3. a.). Die von dem Schwefelwasserstoffniederschlag abfiltrirte Flüssigkeit oxydirt man durch Erhitzen mit Salpetersäure und scheidet das Eisen nach Seite 469 (77) durch Kochen der mit kohlenurem Ammon fast neutralisirten Lösung ab. Das Filtrat versetzt man zunächst mit Ammon. Entsteht dadurch noch ein geringer Niederschlag von Eisenoxydhydrat, so filtrirt man denselben ab, löst ihn wieder in Salzsäure, fällt nochmals mit Ammon und schlägt endlich aus dem eisenfreien Filtrate Zink, Mangan, Kobalt etc. durch Schwefelammonium nieder, Seite 460 (59). Das Filtrat verdampft man zur Trockne, glüht und bestimmt in einem etwa gebliebenen Rückstande Kalk und Magnesia, wenn solche vorhanden.

Den das Eisenoxyd enthaltenden Niederschlag, beziehungsweise die vereinigten Niederschläge, löst man in Salzsäure, bringt die Lösung auf 500 CC. und bestimmt in je 50 CC. das Eisen durch Fällung mit Ammon als Oxyd (S. 237. 1.) oder maassanalytisch mittelst Zinnchlorürs (S. 242).

## c. Prüfung auf Thallium.

Ein Thallium-Gehalt der Kiese lässt sich oft schon in der Art entdecken, dass man etwas des gepulverten Minerals auf einem befeuchteten Platindraht in die Flamme des Spectralapparates bringt. Die charakteristische, intensiv grüne, mit Ba  $\delta$  coincidirende Thalliumlinie blitzt alsdann vorübergehend auf. — Erhitzt man fein gepulverten thalliumhaltigen Kies bei möglichstem Luftabschluss in einer Röhre zum Rothglühen, so sublimirt mit dem Schwefel Schwefelthallium. Lässt man diesen am Oehr des Platindrahtes fast wegbrennen und prüft alsdann den Rückstand spectralanalytisch, so erscheint die grüne Linie sehr deutlich.

Auch auf nassem Wege lässt sich nach Crookes und Böttger das Thallium mit grosser Empfindlichkeit nachweisen. Man löst das Kiespulver unter Zusatz von möglichst wenig Salpetersäure in Salzsäure, kocht mit schwefligsaurem Natron, bis das Eisenoxyd reducirt ist, und fügt einen oder zwei Tropfen Jodkaliumlösung zu. Bei Anwesenheit von Thallium entsteht ein hellgelber Niederschlag von Jodthallium. Ich rathe solchen der Sicherheit halber spectralanalytisch zu prüfen.

## B. Alleinige Prüfung auf Schwefel.

Wie eine genaue Bestimmung des Schwefels in den Kiesen vorzunehmen ist, ergibt sich aus A. und ausserdem aus §. 148. II. — Zuweilen genügt aber auch eine annähernde Bestimmung des Schwefels. Eine solche kann nach dem folgenden von Pelouze \*) angegebenen Verfahren rasch ausgeführt werden.

Man mengt 1 Grm. höchst fein zerriebenen Kiesel mit 5 Grm. (genau gewogen) vollkommen reinem und wasserfreiem kohlen-sauren Natron \*\*), fügt 7 Grm. (annähernd gewogen) chlo-saures Kali und 5 Grm. \*\*\*) (annähernd gewogen) geschmolzenes oder wenigstens ganz entwässertes Kochsalz zu, mischt genau und erhitzt das Gemenge während 8 bis 10 Minuten nach und nach bis zur dunkeln Rothgluth in einem schmiedeeisernen Löffel. Nach dem Erkalten behandelt man 5 bis 6 Mal mit heissem Wasser. Die Lösung bringt man mittelst einer Pipette auf ein Filter. Zuletzt kocht man den Rückstand mit Wasser aus und wäscht ihn auf dem Filter vollends mit siedendem Wasser aus. Filtrate und Waschwasser werden nun auf ihre Alkalinität nach §. 219 oder nach §. 220 geprüft.

Die Berechnung des Schwefelgehaltes im Kiese ergibt sich nun aus folgender Betrachtung: Zur Neutralisation der ganzen ursprünglich zuge-

\*) Compt. rend. 53. 685; — Zeitschr. f. analyt. Chem. 1. 249.

\*\*) Sollte solches nicht zur Hand sein, so lässt sich der Versuch auch mit einem nicht ganz reinen kohlen-sauren Natron ausführen; nur muss man alsdann durch eine besondere Probe ermitteln, wieviel Normalsäure 5 Grm. entsprechen.

\*\*\*) Die Kochsalzmenge kann man nach der Beschaffenheit der Kiese ändern und sie steigern, bis die Oxydation ohne Feuererscheinung erfolgt.

setz  
ein  
der

nat  
des

Dif  
sau

geb  
wer

ber  
§. 2

und  
er

tat  
den

hat

vor  
was

kle  
vor

bei

sch

Sei

wel

br  
mit

Sch

3  
etw

Sal  
den

ses

(§.

setzten Menge von kohlen saurem Natron würde eine bestimmte Menge einer titrirten Säure erforderlich gewesen sein, zum Neutralisiren der aus der Schmelze mit heissem Wasser ausgelaugten Flüssigkeit gebraucht man natürlich weniger, und zwar in demselben Maasse weniger, als die Menge des zu Schwefelsäure verbrannten Schwefels grösser ist. Es ist daher die Differenz zwischen der Säuremenge, welche dem angewandten kohlen sauren Natron entspricht und der zur Neutralisation der Schmelzlauge gebrauchten der Ausdruck für den Schwefel in dem angewandten Kiese, wenn man für 1 Aeq. Säure 1 Aeq. Schwefel setzt. Von der nach §. 219 bereiteten Probesäure entsprechen 1000 CC. 30,19 Grm. Schwefel, — von nach §. 215. aa. bereiteter Normalsäure entsprechen 1000 CC. 16 Grm. Schwefel.

Der Sicherheit wegen prüft man zuletzt eine Probe des in Wasser unlöslichen Rückstandes der Schmelze durch Behandeln mit Salzsäure, ob er schwefelfrei ist.

Das Verfahren erfordert 30 bis 40 Minuten Zeit und liefert Resultate, welche — nach Pelouze's Angabe — nur um 1 bis 1,5 Proc. von dem wahren Gehalte abweichen. Jeder Verlust an kohlen saurem Natron hat zur Folge, dass man den Schwefelgehalt zu hoch findet.

Bei Anwendung der Methode auf geröstete Kiese bleibt der Zusatz von Kochsalz weg. Man nimmt 5 Grm. gerösteten Kies, 5 Grm. reines wasserfreies kohlen saures Natron und 5 Grm. chlorsaures Kali.

## 17. Bleiglanz.

### §. 245.

Der Bleiglanz, von allen Bleierzen das verbreitetste, enthält häufig kleinere oder grössere Mengen von Eisen, Kupfer, Silber, zuweilen Spuren von Gold und gewöhnlich mehr oder weniger in Säuren unlösliche Gangart.

Seine Analyse vollbringt man, nachdem das Erz fein zerrieben und bei 100° C. getrocknet worden ist, am besten auf folgende Art.

Man oxydirt eine abgewogene Quantität (1 bis 2 Grm.) mit chlor- und schwefelsäurefreier, ganz starker, rother rauchender Salpetersäure (siehe Seite 416. 2. a.). Man bedient sich hierbei einer geräumigen Kochflasche, welche während der Operation mit einem Uhrglase bedeckt wird, und bringt das Röhrchen, in dem man den Bleiglanz abgewogen hat, nicht mit in die Flasche. War die Säure hinlänglich stark, so oxydirt sich aller Schwefel. Nachdem man längere Zeit gelinde erwärmt hat, setzt man 3 bis 4 CC. reine concentrirte Schwefelsäure, welche man zuvor mit etwas Wasser verdünnt, hinzu und erhitzt auf einer Eisenplatte, bis alle Salpetersäure verdampft ist. Man verdünnt mit Wasser, filtrirt ab, wäscht den Rückstand mit schwefelsäurehaltigem Wasser aus, und verdrängt dieses durch Alkohol. Den ablaufenden Alkohol fängt man gesondert auf.

a. Sobald der Rückstand getrocknet ist, glüht und wägt man ihn (§. 116. 3.). Derselbe besteht aus schwefelsaurem Bleioxyd, durch Säure

unzersetzer Gangart, Kieselsäure etc. Man erhitzt den Rückstand, oder einen aliquoten Theil desselben, mit Salzsäure zum Kochen, filtrirt nach einiger Zeit die Flüssigkeit ab, doch so, dass der Niederschlag nicht mit aufs Filter kommt, übergießt von Neuem mit Salzsäure, kocht wieder und fährt so fort, bis alles schwefelsaure Bleioxyd gelöst ist; zuletzt bringt man Alles aufs Filter, wäscht mit siedendem Wasser aus, bis jede Spur Chlorblei entfernt ist, trocknet, glüht und wägt den Rückstand. Zieht man seine Menge von der des oben gewogenen ab, so ergibt sich die Menge des schwefelsauren Bleioxyds, welche in jenem enthalten war. Anstatt mit Salzsäure kann man das schwefelsaure Bleioxyd auch durch Erhitzen mit einer wässrigen Lösung von weinsaurem oder essigsäurem und kaustischem Ammon lösen; auch kann man es durch Digestion mit kohlenaurer Natronlösung zunächst in kohlensaures Bleioxyd überführen, dieses auswaschen und dann in verdünnter Salpetersäure lösen.

b. Die schwefelsaure Lösung enthält, wenn das Verfahren richtig ausgeführt worden ist, keine wägbare Spur von Blei mehr. Man findet in ihr die neben dem Blei im Bleiglanz vorhandenen Metalle. Zunächst setzt man, zur Prüfung auf Silber, etwas Salzsäure zu. Entsteht eine Trübung oder ein Niederschlag, so stellt man die Flüssigkeit längere Zeit in die Wärme, bis sich das Chlorsilber abgesetzt hat. Dasselbe ist abzufiltriren und kann nach §. 115. 1. bestimmt werden. Bei sehr kleinen Mengen ziehe ich es vor, das Filterchen sammt Chlorsilber in einem Porzellantiegel einzuäschern, den Rückstand noch ein wenig im Wasserstoffstrom zu glühen, die Spur metallischen Silbers in Salpetersäure zu lösen, die Lösung im Tiegel zur Trockne zu verdampfen, den Rückstand in Wasser aufzunehmen und in der Lösung das Silber nach der Pisani'schen Methode (Seite 256) zu bestimmen.

Die von dem Chlorsilber abfiltrirte Flüssigkeit fällt man mit Schwefelwasserstoff. Der Niederschlag enthält meist etwas Schwefelkupfer, zuweilen auch noch andere Schwefelmetalle. Man trennt dieselben, sowie die im Filtrate durch Schwefelammonium fällbaren Metalle (Eisen, Zink etc.) nach den Methoden des fünften Abschnittes.

Zur Bestimmung des Schwefels verwendet man eine neue Portion des fein gepulverten Bleiglances und vollbringt dieselbe genau nach dem Seite 413 1. a. angegebenen Verfahren. Man versäume nicht — wie dort angegeben — die Lösung der Schmelze vor dem Abfiltriren mit Kohlensäure zu behandeln. — Zieht man eine Methode auf nassem Wege vor, so ist die Seite 418 b. angegebene zu empfehlen.

Bestimmung des Silbers im Bleiglanz und Prüfung auf Gold.

§. 246.

Ganz kleine Mengen von Silber \*) und die (nach Percy und

\*) Silberhaltige Bleiglanze enthalten auf den Centner gewöhnlich nur zwischen

Smith\*) häufig vorkommenden sehr geringen Spuren von Gold zu finden und zu bestimmen, genügt die eben angegebene Methode nicht. Zu dem Ende muss man vielmehr zunächst einen Regulus schmelzen, welcher das Blei des Bleiglanzes ganz oder theilweise, das Silber und Gold aber vollständig enthält, und diesen Regulus alsdann weiter auf nassem oder trockenem Wege behandeln\*\*).

### Darstellung des Regulus.

#### 1. Methoden, die sich für silberarme Bleiglanze eignen.

a. Man menge 20 Grm. des fein gepulverten Bleiglanzes, 60 Grm. wasserfreies kohlen-saures Natron und 6 Grm. Salpeter, bringe die Mischung in einen hessischen Tiegel, bedecke sie mit einer etwa 8<sup>mm</sup> hohen Schicht abgeknisterten Kochsalzes und schmelze sie, zuletzt bei heller Rothglühhitze, so dass die Schlacke gut fließt. Nach langsamem Erkalten zerschlage man den Tiegel, platte den Regulus, der rein und compact sein muss, auf dem Amboss aus und reinige ihn durch Auskochen mit Wasser. Man erhält nach Berthier (und eigenen Versuchen) durch dieses Verfahren bei reinem Bleiglanz etwa 75 bis 78 Proc. Blei statt der 86,6, welche er enthält, alles Silber aber findet sich in dem Blei. — Um den hierbei stattfindenden Vorgang zu verstehen, muss man sich erinnern, dass man, beim Zusammenschmelzen von Bleiglanz mit kohlen-saurem Natron bei Luftabschluss, Blei und eine Schlacke bekommt, welche aus Schwefelblei-Schwefelnatrium und schwefelsaurem Natron besteht ( $4\text{NaO}, \text{CO}_2 + 7\text{PbS} = 4\text{Pb} + 3(\text{PbS}, \text{NaS}) + \text{NaO}, \text{SO}_3 + 4\text{CO}_2$ ). Durch den Zusatz des Salpeters wird das Sulfosalz zersetzt, das Blei abgeschieden, das Natrium und der Schwefel oxydirt.

b. Man menge 20 Grm. gepulverten Bleiglanz, 30 Grm. schwarzen Fluss\*\*\*) und 5 bis 6 Grm. ganz kleine eiserne Nägel und schmelze das Gemenge in einem hessischen Tiegel bei starker Rothglühhitze. Der

1 bis 6, selten über 16 Loth Silber, d. i. in 100 Theilen 0,03 bis 0,18, beziehungsweise 0,50; sehr viele Bleiglanze bleiben aber in ihrem Silbergehalte noch weit unter dem angegebenen Minimum.

\*) Phil. Mag. VII. 126; — Journ. f. prakt. Chem. 61. 435.

\*\*) Ch. Mène (Compt. rend. 45. 484; — Polyt. Centralbl. 1858. 78) hat den Silbergehalt verschiedener Bleiglanze in der Weise bestimmt, dass er 20 Grm. mit einer Mischung von 1 Salpetersäure und 4 Wasser in der Wärme behandelte, den Schwefel abfiltrirte, das Filtrat mit Ammon im Ueberschuss fällte, den Niederschlag rasch abfiltrirte, mit ammonhaltigem Wasser auswusch, das Filtrat mit überschüssiger Salzsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure versetzte und das ausgeschiedene Chlorsilber wog. Ich kann den so erhaltenen Resultaten kein Vertrauen schenken, da es bekannt ist, dass das Chlorsilber in Chlorammoniumlösung, welche bei dem Verfahren in Masse entsteht, nicht unlöslich ist. — Ob das Verfahren von E. Millon und A. Commaille (Seite 506. 13) geeignet ist, aus der in angegebener Art bereiteten ammoniakalischen Lösung sehr kleine Silbermengen vollständig auszufällen, müssen weitere Versuche lehren.

\*\*\*) Durch Verpuffen von 1 Thl. Salpeter mit  $2\frac{1}{2}$  Thln. Weinstein zu erhalten.

Bleiglanz wird zersetzt, aller Schwefel tritt theils an das Eisen, theils an das Alkali, das Blei scheidet sich geflossen ab. Nach dem Erkalten zerschlägt man den Tiegel und verfährt wie in a. Man achte darauf, dass das Blei keinen Nagel eingeschlossen enthält. Dies Verfahren liefert nach Berthier 72 bis 79 Proc. Blei.

2. *Methode, welche sich namentlich für silberreiche Bleiglanze eignet (Ansiedeprobe\*).*

Man bedarf dazu der aus Thon gebrannten Ansiedescherben, Fig. 174, und eines gut ziehenden Muffelofens von zweckmässiger Construction\*\*).

Fig. 174.



Man mische 4 Grm. des fein gepulverten Erzes mit 32 Grm. silberfreien Bleies\*\*\*) in einem Ansiedescherben in der Art, dass etwa die Hälfte des Bleies mit dem Erze vermengt und das Gemenge mit dem Reste des Bleies gleichmässig überdeckt wird. Je nach der Natur der Beimengungen sind noch Zuschläge erforderlich, Borax, Quarz oder Glas. Ersteren setzt man dann zu, wenn der Bleiglanz viel Kalk, Magnesia, Zink etc. enthält. Die Quantität des Zusatzes richtet sich nach der Menge der fremden Basen und muss zuweilen bis 2,5 Grm. betragen. Erzen, welche Quarz oder Silicate enthalten, gibt man gar keinen Borax oder nur ein wenig, bis 0,5 Grm. — Erzen, welche keine oder wenig Kieselerde, freie oder gebundene, enthalten, setzt man eine sehr kleine Quantität Glas oder Quarz zu.

Das obige Verhältniss zwischen Erz und Blei kann man als das normale betrachten, bei einem bedeutenden Gehalt an Zinkblende oder Schwefelkies dagegen nimmt man statt 32 Grm. Blei 48 oder 64, und bei Anwesenheit von Kupfer- oder Zinnverbindungen noch mehr.

Die beschickten Ansiedescherben werden in die stark rothglühende Muffel (Fig. 178 auf S. 808) gestellt und diese, um das Blei schnell in Fluss zu bringen, mit vorgelegten glühenden Kohlen verschlossen. Das Blei geräth in Fluss, das leichtere Erz schwimmt auf seiner Oberfläche und verröstet. Die dabei auftretenden Dämpfe sind je nach der Natur der entweichenden Röstproducte verschieden; Schwefel erzeugt hellgraue, Zink dicke weisse, Arsen graulich weisse, Antimon bläuliche Dämpfe.

Nach 15 bis 20 Minuten hat sich flüssige Schlacke gebildet, welche das geschmolzene Metall, von dem starke Bleidämpfe aufsteigen, an der Peripherie vollständig umgibt. Strengflüssige Proben erfordern wohl 35 Minuten, bis der genannte Punkt erreicht und die Oberfläche glatt geworden.

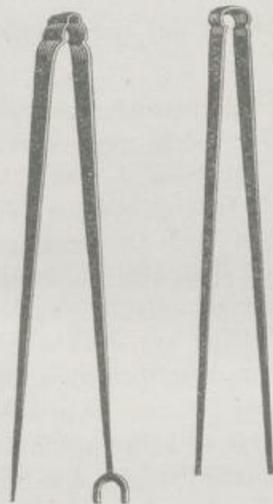
\*) Vergl. das sehr empfehlenswerthe Werk: „Bodemann's Anleitung zur Probirkunst“, bearbeitet von Kerl, Clausthal 1856, S. 287.

\*\*\*) Die Einrichtung solcher übergehe ich hier, sie findet sich genau beschrieben in dem bereits angeführten Bodemann-Kerl'schen Werke.

\*\*\*\*) In Laboratorien stellt man dasselbe am bequemsten dar durch Fällung von Bleizuckerlösung mit Zink.

Man nimmt jetzt die Kohlen aus der Oeffnung der Muffel weg, schliesst die Züge des Ofens und lässt das Blei durch die zutretende Luft sich so weit oxydiren, dass die entstandenen Schlacken das Metall ganz oder fast ganz überdecken, dann gibt man noch einmal 5 Minuten lang ein starkes Feuer, um die Schlacken recht dünnflüssig zu machen. Der Process der Verschlackung erfordert in der Regel eine halbe, höchstens eine ganze Stunde.

Man nimmt jetzt die Proben mittelst einer geeigneten, etwa 3 Fuss langen Zange (Fig. 175) aus der Muffel und giesst Metall und Schlacke in den mit Röthel oder Kreide ausgestrichenen Einguss eines angewärmten Ausgiessbleches von Eisen oder Kupfer\*).



Die erhaltene Bleilegirung muss einen einzigen Regulus darstellen und sich leicht von der Schlacke trennen. Man hämmert den Regulus so, dass man ihn leicht mit der etwa drei Fuss langen Zange (Fig. 176) fassen und später so auf die Capelle setzen kann, dass er keine hervorstehenden Ecken zeigt.

Bei der beschriebenen Operation wird anfänglich das Erz geröstet und Bleiglätte erzeugt, welche letztere die Schwefelmetalle zerlegt, indem sie den Schwefel zu schwefliger Säure oxydirt und die Metalle abscheidet; ausserdem löst das gebildete Bleioxyd die anwesenden Erden und fremden Oxyde und führt sie in die Schlacke über.

#### Bestimmung des Silbers in dem silberhaltigen Bleiregulus.

Die Bestimmung des Silbers in dem Regulus kann auf nassem und auf trockenem Wege geschehen. In chemischen Laboratorien, in welchen man nicht immer passende Muffelöfen hat, zieht man häufig den nassen Weg vor, während in metallurgischen Laboratorien der trockene Weg der allein betretene ist.

##### 1. Methoden auf nassem Wege.

a. Man löst den aufs Beste gereinigten Regulus in chlorfreier mässig verdünnter Salpetersäure, verdünnt die Lösung stark und versetzt sie dann mit etwas sehr verdünnter Salzsäure oder auch mit einer Chlorbleilösung. Man stellt die trübe gewordene Flüssigkeit in die Wärme, bis sich das Chlorsilber abgesetzt hat, filtrirt es ab, wäscht es aufs Beste

\*) Es ist dies ein Blech mit halbkugelförmigen Vertiefungen von 3 bis 6 Cm. Durchmesser.

mit siedendem Wasser aus und bestimmt es schliesslich nach §. 115. 1. Resultate befriedigend (Anal. Belege Nr. 109). — Sehr kleine Chlorsilbermengen kann man auch nach der Methode behandeln, welche ich §. 245. b. empfohlen habe.

b. Man behandelt die salpetersaure Lösung des Regulus nach der Pisani'schen Methode, Seite 256 und 257. Man beachte wohl, dass die Schwefelsäure oder das schwefelsaure Kali oder Natron, welche man zum Ausfällen des Bleies anwendet, ganz frei von Chlorwasserstoff oder Chlormetallen seien.

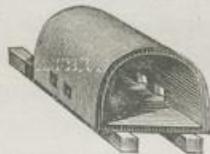
2. *Methode auf trockenem Wege* (Abtreiben auf der Capelle, Cupelliren\*).

Man bedarf zu dieser Operation kleiner, aus Knochenasche gepresster Capellen oder Cupellen (Fig. 177), welche gegenwärtig leicht käuflich zu beziehen sind. Obgleich 1 Gewichtstheil Capellenmasse das Oxyd von 2 Gewichtstheilen Blei einzusaugen vermag, so rechnet man doch in der Regel nur darauf, dass sie das Oxyd von 1 Thl. Blei aufzunehmen hat; somit darf der Regulus nicht viel schwerer sein als die Capelle.

Fig. 177.



Fig. 178.



Sobald die Muffel (Fig. 178) bis auf den halben Boden weissglüht, ist sie zum Abtreiben geeignet. Man setzt dann die leeren Capellen ein, und schiebt sie allmählich nach hinten, bis sie hellrothglühend geworden sind; denn es ist erforderlich, dass die Bleilegirung rasch zum Schmelzen kommt, weil sonst kleine Bleitheilchen leicht am oberen Capellenrande hängen bleiben. Ist der Ofen sehr heiss, so kommen die Proben bald ins Treiben, sonst legt man in die Muffelöffnung glühende Kohlen, um sie rascher ins Treiben zu bringen. Sobald die Oberfläche des Bleies in Bewegung gekommen ist (treibt), schliesst man die Züge des Ofens und lässt in der Oeffnung der Muffel nur eine kleine Kohle liegen. Es gilt jetzt, die Proben richtig und bei möglichst niedriger Temperatur zu treiben, denn treibt man zu heiss, so nimmt die Capelle mit der Glätte etwas Silber auf. Eben so sehr muss aber auch eine zu niedrige Temperatur vermieden werden, bei welcher das Blei zu treiben aufhört (Erfrieren der Probe). Bringt man eine erstarrte Probe auch später wieder ins Treiben, so sind doch ihre Resultate nicht zuverlässig.

Ist das Blei im richtigen Treiben, so erhebt der von der Probe aufsteigende Bleirauch sich langsam schlängelnd bis in die Mitte der Muffel, und am Rande der röthlichbraun glühenden Capelle bildet sich ein Ring von kleinen undeutlichen Bleioxydkrystallen (Federglätte). Verschwindet

\*) Ich entnehme die Beschreibung dieser interessanten und wichtigen Operation dem oben angeführten Bodemann-Kerl'schen Werke.

der Bleirauch gleich über den Capellen, glühen diese hellroth, und entsteht keine Federglätte, so geht es zu heiss. Steigt der Bleirauch bis oben ans Muffelgewölbe, und erscheint der Rand der Capelle dunkelbraun, so geht's zu kalt und die Probe erfriert leicht.

Gegen das Ende des Treibens muss die Temperatur wieder erhöht werden, weil das Metallkorn um so strengflüssiger wird, je mehr der Silbergehalt in ihm zunimmt, auch die letzten Bleitheile nur bei etwas erhöhter Temperatur vollständig in Glätte übergehen und von der Capelle eingesogen werden. Man darf aber die Hitze nicht zu früh steigern und sie nur nach und nach wieder erhöhen, jedoch nie so stark, dass der Rand von Federglätte wieder zum Flusse kommt. Endlich verschwinden die letzten netzförmigen Glättereste von der Metalloberfläche, das Regenbogenfarbenspiel hört zugleich damit auf, das Silberkorn wird in seiner Reinheit sichtbar, die Probe blickt. Man lässt sie langsam erstarren, um das Spratzen des Silbers, welches durch das heftige Entweichen des vom geschmolzenen Silber absorbirten Sauerstoffs bedingt ist, zu vermeiden.

Das Silberkorn muss auf der Oberfläche vollkommen glänzend sein, halbkugelförmig bis rund und silberweiss erscheinen, sich mit einer geeigneten kleinen Zange leicht von der Capelle ablösen lassen, sich auch da, wo es auf dieser aufsass, nach dem Abbürsten rein und silberweiss, wenn auch nicht glänzend, zeigen. Körner, welche durch Risse oder Vertiefungen in der Capelle entstandene Anhängsel haben, sind zu werfen, da die letzteren bleihaltig sind. Nach geschehener Reinigung wird das Silberkorn gewogen. — War das zugesetzte Blei nicht absolut frei von Silber, so muss eine Correction angebracht werden, indem man den Silbergehalt des Bleies bestimmt und in Rechnung bringt.

Nach dem Wägen kann man das Silberkorn auf einen Goldgehalt prüfen und diesen wenn möglich nach §. 164. B. (164) bestimmen.

Ein kleiner Silberverlust findet beim Cupelliren immer statt. Aus den Versuchen von Burbidge Hambly \*) ergibt sich, dass derselbe mit dem Verhältnisse wächst, in welchem das Blei zum Silber steht; bei 1 Silber : 1 Blei betrug derselbe, auf 1000 Thle. Silber berechnet, 5,5, bei 1 Silber : 15 Blei 16,2, bei 1 Silber : 35 Blei 18,8.

## 18. Analyse der Zinkerze.

### §. 247.

#### A. Galmei und Kieselzinkerz.

Ersterer besteht aus kohlen saurem Zinkoxyd, welches gewöhnlich grössere oder kleinere Beimengungen von Eisenoxydul, Manganoxydul, Bleioxyd, Cadmiumoxyd, Kalk, Magnesia und Kieselsäure enthält; letzteres

\*) Chem. Gazette 1856. p. 185; — Chem. Centralbl. 1857. S. 509.

aus kiesel-saurem Zinkoxyd, welchem Silicate von Bleioxyd, Zinnoxid, Manganoxydul, Eisenoxyd etc. beigemischt sein können.

Das Erz wird fein gepulvert und bei 100° C. getrocknet.

a. Man behandelt eine Probe nach §. 140. II. a., d. h. man scheidet die Kieselsäure auf gewöhnliche Art ab. Da sie meist Sand oder unzersetzte Gangart beigemischt enthält, so ist sie davon durch kochende Lösung von kohlen-saurem Natron zu trennen (§. 235. b.). — Beim Behandeln des Rückstandes mit Salzsäure und Wasser sorgt man, dass auf 10 Thle. von jener etwa 25 Thle. Wasser kommen (S. 491).

b. Die so erhaltene Lösung fällt man mit Schwefelwasserstoff und trennt etwa gefällte Metalle der fünften oder sechsten Gruppe nach den Methoden des 5. Abschnittes. Gilt es, den höchsten Grad von Genauigkeit zu erreichen, so ist vorerst — um jede Spur von Zink aus dem Schwefelwasserstoffniederschlag zu entfernen — nochmaliges Lösen des Niederschlages und zweite Fällung durch Schwefelwasserstoff erforderlich (Seite 491).

c. Das Filtrat neutralisirt man mit Ammon, fällt mit Schwefelammonium, behandelt den Niederschlag genau nach §. 108. b., wägt das erhaltene, Eisen- und Manganoxyd enthaltende Zinkoxyd, bestimmt darauf in einer abgewogenen Probe das Mangan volumetrisch, Seite 483 (109.), endlich in der hierbei erhaltenen Lösung das Eisenoxyd mit Zinnchlorürlösung (Seite 242). Die Quantität des Zinkoxyds ergibt sich aus der Differenz. — Selbstverständlich kann man zur Trennung, beziehungsweise Bestimmung, des Zinks, Mangans und Eisens in dem Schwefelammoniumniederschlag auch eine andere der in §. 160 angegebenen Methoden wählen, aber wohl keine, die bei gleicher Genauigkeit so rasch zum Ziele führt als die angegebene.

d. Die vom Schwefelzink abfiltrirte Flüssigkeit säuert man mit Salzsäure an, kocht eine Zeit lang, filtrirt den ausgeschiedenen Schwefel ab und bestimmt Kalk und Magnesia nach §. 154. 6. (32).

e. Man glüht eine besondere Probe in der Kugelhöhre des Seite 66 beschriebenen Apparates. Die Gewichtsabnahme der Kugelhöhre gibt Wasser + Kohlensäure, die Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohres das Wasser allein, die Differenz die Kohlensäure an. — Sollte ein bedeutenderer Gehalt an Eisenoxydul diese indirecte Methode der Kohlensäurebestimmung ungenau machen, so wendet man eine der in §. 139. II. d. oder e. beschriebenen Methoden an.

#### B. Zinkblende.

Dieselbe besteht aus Schwefelzink, dem häufig andere Schwefelmetalle beigemischt sind, namentlich die des Bleies, Cadmiums, Kupfers, Eisens, Mangans. Ausserdem hat man bei der Analyse auf die eingemengte Gangart Rücksicht zu nehmen.

Die Blende wird sehr fein zerrieben und bei 100° C. getrocknet.

a. Man bestimmt in einer Portion den Schwefel nach Seite 413 a., wobei zu beachten, dass die Blenden häufig bleihaltig sind, oder nach Seite 418 b. nach der Methode von Rivot, Beudant und Daguin.

b. Die Bestimmung der Metalle nimmt man am besten in einer zweiten Portion vor. Man erhitzt zu dem Ende 2 bis 3 Grm. zunächst mit rauchender Salzsäure, bis kein Schwefelwasserstoff mehr entweicht, fügt dann etwas Salpetersäure und etwa 5 bis 6 CC. reines Schwefelsäurehydrat zu, welches man zuvor mit etwas Wasser verdünnt hat, und verdampft, bis die Salzsäure und Salpetersäure entwichen sind. Man verdünnt alsdann mit Wasser und filtrirt den Rückstand von der Lösung ab. Enthält ersterer — wie dies häufig der Fall — schwefelsaures Bleioxyd, so wäscht man ihn erst mit schwefelsäurehaltigem Wasser, dann mit Weingeist aus (das weingeistige Filtrat ist besonders aufzufangen). Der ausgewaschene Rückstand wird getrocknet, geglüht, gewogen. Enthält er schwefelsaures Bleioxyd, so bestimmt man dies darin nach einer der in §. 245. a. angegebenen Methoden. Bei genauen Untersuchungen muss das Blei in der auf eine oder die andere Art erhaltenen Lösung direct bestimmt werden.

Die schwefelsaure Lösung versetzt man mit Salzsäure von 1,1 specif. Gew. und zwar in dem Verhältnisse, dass auf 100 CC. Lösung etwa 40 CC. Salzsäure kommen (Seite 491) und verfährt alsdann nach §. 247. A. b.

#### Maassanalytische Methoden der Zinkbestimmung.

##### §. 248.

Zur maassanalytischen Bestimmung des Zinkes sind verschiedene Methoden in Vorschlag gekommen, welche ihren Zweck mehr oder weniger gut erreichen lassen. In den Hüttenwerken wird fast ausschliesslich die Ausfällung einer ammoniakalischen Lösung mittelst titrirter Schwefelnatriumlösung angewandt, welches Verfahren zuerst von Schaffner angegeben, später aber mannigfach modificirt worden ist. Ich theile im Folgenden zuerst dieses Verfahren mit seinen Modificationen, dann die Methode von H. Schwarz und endlich die von Carl Mohr mit. Die beiden ersten Methoden setzen voraus, dass man das Zink als Zinkoxydammoniak, die letztere, dass man es als essigsaures Zinkoxyd in Lösung habe.

1. Methode von Schaffner\*), modificirt von C. Künzel\*\*), in der Art, wie sie in den belgischen Zinkhütten eingeführt ist, beschrieben von C. Groll\*\*\*).

##### a. Lösung des Erzes und Bereitung der ammoniakalischen Zinklösung.

Man bringt von reichen Erzen 0,5 Grm., von ärmeren 1 Grm. des fein geriebenen und trockenen Erzpulvers in einen kleinen Kolben, löst

\*) Journ. f. prakt. Chem. 73. 410. — \*\*) Ebendas. 88. 486.

\*\*\*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1. 21.

in Salzsäure und etwas Salpetersäure unter Erwärmen auf, verjagt den Ueberschuss der Säuren durch Abdampfen, setzt darauf etwas Wasser und sodann Ammonflüssigkeit im Ueberschuss zu. Man filtrirt in ein Becherglas und wäscht den Rückstand mit lauem Wasser und Ammonflüssigkeit nach, bis man im ablaufenden Waschwasser mit Schwefelammonium keine weisse Trübung von Schwefelzink mehr bekommt. — Das in dem Eisenoxydhydrat zurückbleibende Zinkoxyd wird vernachlässigt. Nach den Mittheilungen von Groll übersteigt dessen Menge 0,3 bis 0,5 Proc. nicht. Begreiflicher Weise hat aber diese Angabe nur für relativ eisenarme Erze Geltung, bei eisenreichen kann ein nicht unerheblicher Theil des Zinks in dem Niederschlage bleiben. Der Fehler lässt sich dadurch wesentlich verbessern, dass man das nur etwas ausgewaschene Eisenoxydhydrat wieder in Salzsäure löst und die Lösung nochmals mit überschüssigem Ammon versetzt. — Sicherer aber gelangt man zum Ziele, wenn man die ursprüngliche, vom grössten Theil der freien Säure durch Abdampfen befreite Lösung kalt erst mit einer verdünnten Lösung von kohlen saurem Natron versetzt, bis der grösste Theil der freien Säure abgestumpft ist, dann das Eisenoxyd nach Seite 239 d. mit essigsaurem Natron in Siedhitze ausfällt und auswäscht. Das Filtrat sammt den durch Eindampfen concentrirten Waschwassern versetzt man alsdann mit Ammon bis zur Wiederlösung des anfangs entstehenden Niederschlages.

Enthalten die Zinkerze Mangan, so lässt man, wenn man sich mit annähernden Resultaten begnügen kann, die Auflösung des Erzes in Säuren nach dem Zusatze von überschüssiger Ammonflüssigkeit und Wasser in gelinder Wärme längere Zeit digeriren und filtrirt alsdann das durch Luftwirkung ausgeschiedene Manganoxyduloxydhydrat sammt dem Eisenoxydhydrat ab. Sicherer, aber freilich auch auf umständlichere Weise, gelangt man zum Ziele, wenn man nach Abscheidung des Eisenoxyds mit essigsaurem Natron das Mangan durch Einleiten von Chlorgas nach Seite 462 (64) oder auch durch Zusatz von Brom und Erwärmen fällt.

Bei der Anwesenheit von Blei verdampft man zu dessen Abscheidung die Königswasserlösung mit Schwefelsäure, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, filtrirt und verfährt alsdann wie angegeben \*).

#### b. *Bereitung und Titrestellung der Schwefelnatriumlösung.*

Die Schwefelnatriumlösung bereitet man entweder durch Auflösen von krystallisirtem Schwefelnatrium in Wasser (etwa 100 Grm. des ersteren auf 1000 bis 1200 CC. Wasser) oder durch Uebersättigen einer von Kohlensäure freien Natronlauge mit Schwefelwasserstoff und darauf folgendes Erhitzen der Lösung in einer Kochflasche zur Austreibung des überschüssigen Schwefelwasserstoffs. Die auf jene oder diese Art bereitete

\*) Ueber die directe Behandlung der gerösteten Zinkerze mit einer Mischung von kohlen saurem und reinem Ammon vergl. E. Schmidt (Journ. f. prakt. Chem. 51. 257). Bei dieser Behandlung löst sich das an Kohlensäure gebunden gewesene Zinkoxyd, während das an Kieselsäure gebundene grossentheils ungelöst bleibt.

Lösung wird alsdann so verdünnt, dass 1 CC. etwa 0,01 Grm. Zink fällt. — Um diese Verdünnung vornehmen zu können, und sodann zur genauen Ermittlung des Wirkungswerthes der verdünnten Schwefelnatriumlösung bedient man sich einer Zinklösung von bekanntem Gehalte. Man bereitet sie, indem man 10 Grm. chemisch reines Zink in Salzsäure, oder 44,122 Grm. trockenen krystallisirten Zinkvitriol, oder 68,133 Grm. trockenes krystallisirtes schwefelsaures Zindoxydkali in Wasser löst und eine der Lösungen mit Wasser zu 1 Liter verdünnt.

Jeder Cubikcentimeter dieser Lösung entspricht 0,01 Grm. Zink. Man misst jetzt 30 bis 50 CC. dieser Zinklösung ab, setzt in einem Becherglase wässriges Ammoniak zu, bis das ausgeschiedene Zinkoxyd wieder gelöst ist, und alsdann 400 bis 500 CC. destillirtes Wasser. Nunmehr lässt man aus einer Bürette von der zu titirenden Schwefelnatriumlösung so lange zulaufen, als noch ein deutlicher Niederschlag entsteht, rührt alsdann tüchtig um, bringt mittelst des Glasstabes einige Tropfen der Flüssigkeit auf eine glatte weisse Porzellanplatte und setzt einen Tropfen reine verdünnte Nickelchlorürlösung in der Weise zu, dass er in die Mitte der auf der Porzellanplatte etwas ausgebreiteten Flüssigkeit kommt. Ist noch nicht alles Zink durch die Schwefelnatriumlösung gefällt, so bleibt der äussere Rand des Nickelchlorürtropfens blau oder grün, und in diesem Falle fährt man mit dem Zusatze von Schwefelnatrium fort, unter zeitweisem Probiren, bis sich um den Rand des Nickelchlorürtropfens eine grauschwärzliche Färbung zeigt. Die Reaction ist alsdann beendet, alles Zink ausgefällt und etwas Schwefelnatrium im Ueberschuss. Die Stärke der Färbung des Nickelchlorürtropfens ist genau zu beachten, da sie bei späteren Versuchen als Anhaltspunkt dienen muss. Zur Ueberzeugung, dass alles Zink ausgefällt ist, kann man einige Zehntel-Cubikcentimeter Schwefelnatriumlösung mehr zusetzen, wodurch alsdann die Färbung des Nickelchlorürtropfens stärker schwarz werden muss. Man notirt die verbrauchten Cubikcentimeter Schwefelnatriumlösung und wiederholt den Versuch, indem man die nöthige Menge Schwefelnatriumlösung weniger 1 CC. auf einmal zulaufen lässt und hierauf je 0,2 CC. weiter zusetzt, bis die Endreaction erreicht ist. Der letztere Versuch gilt als der richtigere. Die Schwefelnatriumlösung muss — wenn man sie in lufthaltigen Flaschen aufbewahrt — vor jeder Versuchsreihe neu titirt werden; hebt man sie aber nach der bei Zinnchlorür Seite 789 empfohlenen Weise auf, so wird sie unzweifelhaft (Versuche habe ich darüber noch nicht angestellt) ebenfalls unverändert bleiben.

*c. Bestimmung des Zinks in der Lösung des Erzes.*

Ganz in derselben Weise, in welcher man die Schwefelnatriumlösung zum Behufe ihrer Titre-Stellung auf die Zinklösung von bekanntem Gehalte hat wirken lassen, verfährt man mit derselben jetzt auch zur Ermittlung des Zinkgehaltes der nach obiger Angabe aus dem Erze bereiteten ammoniakalischen Lösung. Auch hier wiederholt man den Versuch,

so zwar, dass man das zweite Mal die Schwefelnatriumlösung bis auf 1 CC. zusetzt, dann mit 0,2 CC. weiter schreitet, bis die Endreaction eingetreten ist. Den zweiten Versuch betrachtet man als den richtigen. Man erkennt, dass, um diese Wiederholung möglich zu machen, drei Wege offen stehen. Entweder wägt man von vorn herein zwei Portionen des Zinkerzes ab, oder man wägt die doppelte Quantität ab, bringt die ammoniakalische Lösung auf ein Liter und verwendet zu jedem Versuche  $\frac{1}{2}$  Liter, oder endlich man setzt, nachdem die Endreaction erreicht ist, 1 CC. der Zinklösung von bekanntem Gehalte zu, wodurch der Ueberschuss des Schwefelnatriums wieder vernichtet wird, setzt dann je 0,2 CC. Schwefelnatriumlösung zu bis zur Endreaction und zieht endlich von der im Ganzen verbrauchten den dem einen Cubikcentimeter Zinklösung entsprechenden Theil ab.

Enthalten die Erze Kupfer, was bei Blenden häufig vorkommt, so bestimmt man durch einen vorhergehenden Versuch (nach dem Seite 798 angegebenen Verfahren) die Anzahl der Cubikcentimeter Schwefelnatrium, welche erforderlich sind, um das Kupfer auszufällen, und zieht sie nach Beendigung der Zinkanalyse ab. Man lässt in diesem Falle die mit Nickelchlorür zu prüfenden Tropfen durch ein kleines Filter auf die Porzellanplatte gelangen, um den schädlichen Einfluss des Schwefelkupfers auf die Nickelreaction zu vermeiden. — Beträgt jedoch die Menge des Kupfers mehr als 2 Proc., so fällt man es aus der sauren Lösung durch Schwefelwasserstoff und bestimmt das Zink im Filtrate, nachdem dasselbe unter Zusatz von Salpetersäure verdampft, die concentrirte Lösung mit Wasser verdünnt und nach obiger Angabe mit Ammon behandelt worden ist.

Die Fehler, welche bei genauem Arbeiten nach dieser Methode vorkommen, übersteigen nach C. Künzel  $\frac{1}{2}$  Proc. nicht.

#### d. Weitere Modificationen des Verfahrens.

Zur Erkennung des Punktes, bei dem alles Zink ausgefällt ist und das Schwefelnatrium anfängt vorzuwalten, bedient sich Schaffner \*) durch Eintröpfeln von einigen Tropfen Eisenchlorid in die ammoniakalische Zinklösung erzeugter, auf den Boden sich absetzender Eisenoxydhydratflocken, — Barreswil \*\*) kleiner Stückchen verglühten Porzellans, die mit Eisenchloridlösung getränkt und in die ammoniakalische Zinklösung geworfen werden. Bei Anwendung jener wie dieser setzt man Schwefelnatrium zu, bis die Flocken oder Scherben schwarz werden. Die Endreaction lässt sich auf diese Weise nicht so genau erkennen als mit Chlornickellösung.

Recht gut dagegen lässt sich die Endreaction mit Hülfe von Bleipapier treffen. Man befeuchte zu dem Ende ein Stück weisses Filtrir-

\*) Journ. f. prakt. Chem. 73, S. 410.

\*\*) Journ. de pharm. 1857, S. 431; Polyt. Centralbl. 1858, S. 285.

papier mit Bleizuckerlösung, lege es auf eine Fliesspapierunterlage, tröpfe etwas kohlen-saures Ammon darauf, so dass sich auf dem mässig feuchten Papier ein dünner Ueberzug von kohlen-saurem Bleioxyd bildet, lasse den Ueberschuss der Feuchtigkeit von der Unterlage einsaugen und breite sodann das Bleipapier auf einen Porzellanteller aus. Sobald man glaubt, dass das Zink bald ausgefällt sein könne, legt man ein Stückchen Filtrirpapier auf das Bleipapier und bringt mit einem stumpfen Glasstab unter mässigem Aufdrücken einen Tropfen auf ersteres. So lange das Schwefelnatrium noch nicht vorwaltet, bildet sich auf dem Bleipapier kein brauner Fleck, sobald es aber in kleinem Ueberschuss vorhanden ist, tritt er auf. — Mir erscheint ein solches Bleipapier noch empfindlicher als das von Carl Mohr \*) zu dem gleichen Zwecke vorgeschlagene mit Nitroprussidnatriumlösung getränkte Papier, welches übrigens auch sehr brauchbar ist. — Fr. Mohr \*\*) wendet die Bleireaction in etwas anderer Weise an. Er bedient sich einer durch Erhitzen von essig-saurem Bleioxyd mit weinsteins-aurem Natron-Kali und Natronlauge bereiteten alkalischen Bleilösung, bringt erst von dieser einen Tropfen auf Filtrirpapier, dann daneben einen von der in Fällung begriffenen, auf Schwefelnatriumüberschuss zu prüfenden Zinklösung, so dass die Ränder der durch Ausbreitung der Tropfen entstehenden Kreise sich berühren. Sobald das Schwefelnatrium eben anfängt vorzuwalten, bildet sich an der Peripherie des Tropfens der Zinklösung eine schwarze Linie.

Auf möglichst gleiche Concentrationsverhältnisse ist auch bei den abgeänderten Methoden zu achten.

## 2. Methode von H. Schwarz \*\*\*).

Man erwärmt die nach 1. a. zu bereitende ammoniakalische Zinklösung gelinde und versetzt mit Schwefelammonium in mässigem Ueberschuss. Sobald sich der Niederschlag von Schwefelzink abgesetzt hat, filtrirt man. Man nehme ein faltiges, ziemlich grosses Filter von leicht durchlassendem Filtrirpapier, feuchte es mit kochendem Wasser an und erwärme die zu filtrirende Flüssigkeit, um die sonst lange dauernde Operation zu beschleunigen. Der Niederschlag wird mit warmem Wasser, dem man etwas Ammon zufügt, ausgewaschen, bis die zuletzt ablaufenden Tropfen eine Auflösung von Bleioxyd in Natronlauge nicht mehr schwärzen.

Man bringe jetzt das Filter mit dem Niederschlage in ein Becherglas, setze eine verdünnte Lösung von schwach angesäuertem Eisenchlorid hinzu, bedecke mit einer gut schliessenden Glasplatte, lasse 10 Minuten stehen und erwärme alsdann gelinde. Das Schwefelzink zerlegt sich unter diesen

\*) Dingler's polyt. Journ. Bd. 148, S. 115.

\*\*) Lehrb. d. Titrimethode 2. Aufl. S. 377.

\*\*\*) Dessen Anleitung zu Maassanalysen, Nachträge p. 29 (Braunschweig). Vergleiche auch v. Gellhorn (Chem. Centralbl. 1853. 291), welcher viele Untersuchungen nach der Schwarz'schen Methode ausgeführt hat.

Umständen mit dem Eisenschlorid vollständig in Chlorzink, Eisenschlorür und Schwefel:  $\text{Fe}_2\text{Cl}_3 + \text{ZnS} = \text{ZnCl} + \text{S} + 2\text{FeCl}$ . Man füge jetzt Schwefelsäure zu und erwärme, bis sich der Schwefel zusammengeballt hat, filtrire ab, wasche das Filter aus, und bestimme schliesslich das in der Lösung als Chlorür enthaltene Eisen mit Chamäleonlösung (§. 112. 2.). 2 Aeq. des so gefundenen Eisens entsprechen 1 Aeq. Zink. Ist die Menge des Schwefelzinks nicht sehr gross, so kann man auch das Filter durchstossen und das Schwefelzink in einen Kolben abspritzen, in welchem sich bereits die Eisenschloridlösung befindet.

Die Methode leidet an dem fatalen Umstande, dass man das Zink erst als Schwefelzink fällen und auswaschen muss, welche Operation bekanntlich eine zeitraubende und unangenehme ist. Einem möglichen Verlust von Schwefelwasserstoff beim Zusammenbringen des Schwefelzinks mit der Eisenschloridlösung lässt sich vorbeugen, wenn man die Zersetzung in einem Kolben mit Gasleitungsrohr vornimmt, welches letztere man mit einem etwas Eisenschlorid enthaltenden U-förmigen Rohre in Verbindung setzt.

In Betreff der Titrirung des Eisenoxyduls mit Chamäleon in einer Salzsäure enthaltenden Flüssigkeit vergleiche Seite 425. Ohne Zweifel lässt sich das Eisenschlorid auch durch eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd ersetzen und so der störende Einfluss der Salzsäure vermeiden.

### 3. Methode von Carl Mohr \*).

Dieses Verfahren beruht auf folgenden Reactionen:

I. Versetzt man eine durch Essigsäure saure Auflösung von essigsaurem Zinkoxyd mit Ferridcyankalium im Ueberschuss, so fällt alles Zink nieder in Gestalt eines rothgelben Niederschlages von Ferridcyanzink,  $(\text{Cy}_6\text{Fe}_2) 3\text{Zn}$ .

II. Setzt man alsdann Jodkaliumlösung im Ueberschuss zu, so setzen sich 2 Aeq. Ferridcyanzink mit 2 Aeq. Jodkalium um, es entstehen 3 Aeq. Ferrocyanzink, 2 Aeq. essigsäures Kali, 1 Aeq. Ferrocyanwasserstoffsäure und 2 Aeq. freies Jod:  $2[(\text{Cy}_6\text{Fe}_2) 3\text{Zn}] + 2\text{KJ} + 2(\text{A}, \text{HO}) = 3[(\text{Cy}_3\text{Fe}), 2\text{Zn}] + 2\text{KO}, \bar{\text{A}} + (\text{Cy}_3\text{Fe}), 2\text{H} + 2\text{J}$ .

III. Somit entspricht 1 Aeq. freiwerdenden Jods 3 Aeq. Zink.

IV. Findet die Einwirkung des Jodkaliums auf Ferridcyanzink in neutraler Lösung Statt, so wirkt das frei gewordene Jod auf das dann vorhandene Ferrocyankalium und bildet etwas Ferridcyankalium; folglich kann alsdann das noch frei vorhandene Jod kein genaues Maass abgeben für das vorhandene Zink. Findet dagegen, wie oben angegeben, die Reaction in saurer essigsaurer Lösung Statt, so kann man sich, wie es oben geschehen, denken, dass essigsäures Kali und freie Ferrocyanwasserstoffsäure auftreten, auf welche letztere das Jod so gut wie nicht wirkt. Aus diesem Grunde stellt alsdann in der That das frei gewordene Jod ein ziemlich genaues Maass dar für das vorhandene Zink.

\*) Dingler's polyt. Journ. 148. 115.

Man verfähre somit also:

Das Erz wird wie in 1. a. mit Königswasser behandelt, und der grösste Theil der freien Säure durch Abdampfen entfernt; man neutralisirt alsdann fast mit kohlensaurem Natron, fügt essigsaures Natron im Ueberschuss zu, kocht, filtrirt und wäscht mit siedendem Wasser aus, dem man ein wenig essigsaures Natron zugesetzt hat. Die Lösung ist eisenfrei, sie enthält alles Zink aber — sofern dies vorhanden war — auch alles Mangan, und bei Anwesenheit von diesem ist das Verfahren nicht anwendbar.

Die nach Angabe bereitete Zinklösung versetzt man mit Ferridcyankalium in geringem Ueberschuss, bis eine Probe der klar abgesetzten Flüssigkeit mit Eisenoxydulsalz einen blauen Niederschlag gibt. Man fügt jetzt Jodkalium in genügender Menge zu. Es bildet sich in Folge des frei gewordenen Jods eine braune Lösung, in welcher der weisse Niederschlag von Ferrocyanzink suspendirt ist.

Man bestimmt nunmehr das freie Jod mit unterschwefligsaurem Natron (§. 146. 3.) und bringt für je 1 Aeq. 3 Aeq. Zink in Rechnung. — Die Resultate, welche C. Mohr erhielt, sind sehr befriedigend. Ganz ähnliche wurden auch in meinem Laboratorium erhalten. Die Methode ist nur anwendbar, wenn Zink das einzige Schwermetall in der essigsauren Lösung ist, namentlich darf dieselbe — wie bereits erwähnt — kein Mangan enthalten.

### 19. Analyse des Roheisens, Stahls und Schmiedeeisens.

#### §. 249.

Das Roheisen, eines der wichtigsten Producte der Hütten-Industrie, enthält eine ganze Reihe von Elementen, welche dem Eisen in grösserer oder kleinerer Menge beigemischt oder damit verbunden sind. Kennt man auch den Einfluss, welchen die verschiedenen Beimengungen auf die Beschaffenheit des Roheisens ausüben, noch nicht in jeder Hinsicht völlig genau, so ist doch die Thatsache, dass sie darauf bedeutend influiren, ausser allem Zweifel.

Die Analyse des Roheisens ist eine der schwierigeren Aufgaben der analytischen Chemie. Folgende Körper sind es, auf welche Rücksicht genommen werden muss:

Eisen, Kohlenstoff, mit dem Eisen verbundener, Kohlenstoff als Graphit, Stickstoff, Silicium, Phosphor, Schwefel, Kalium, Natrium, Lithium, Calcium, Magnesium, Aluminium, Chrom, Titan, Zink, Mangan, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zinn, Arsen, Antimon, Vanadium.

In der Regel werden nur die gesperrt gedruckten Elemente quantitativ bestimmt. — In derselben Art, wie die Analyse des Roheisens, wird die des Stahls und Schmiedeeisens vorgenommen.

## 1. Bestimmung des Kohlenstoffs.

a. *Gesamnter Kohlenstoff.*

Von den verschiedenen in älterer und neuerer Zeit in Vorschlag gekommenen Methoden, den Gesamtkohlenstoff im Roheisen, Stahl oder Schmiedeeisen zu bestimmen, liefern nur diejenigen unter allen Umständen genaue Resultate, bei denen schliesslich der Kohlenstoff in Kohlensäure übergeführt und als solche gewogen wird, — alle die dagegen müssen von vorn herein als weniger zuverlässig betrachtet werden, welche einen bei einem oder dem anderen Auflösungsprocess erhaltenen kohligen Rückstand wägen, das Unverbrennliche darin bestimmen und den Kohlenstoff aus der Differenz finden lassen, und zwar einfach deshalb, weil das Verbrennliche in diesen Rückständen in der Regel kein reiner Kohlenstoff ist. — Die im Folgenden mitzutheilenden Methoden sind daher Methoden der ersten Art; sie unterscheiden sich von einander theils dadurch, dass die Verbrennung des Kohlenstoffs entweder mit einem bei geeignetem Auflösen des Eisens gewonnenen, allen Kohlenstoff enthaltenden Rückstand, oder geradezu mit mechanisch zerkleinertem Eisen vorgenommen wird, — theils dadurch, dass die Verbrennung des Kohlenstoffs auf trockenem oder auf nassem Wege bewerkstelligt wird.

## α. Methode von W. Weyl \*).

Dieses erst vor Kurzem veröffentlichte empfehlenswerthe Verfahren gewährt den grossen Vortheil, dass man nicht genöthigt ist, das Eisen zu zerkleinern, bei welcher Operation es bekanntlich sehr leicht verunreinigt wird. Die Lösung geschieht mit Hilfe eines schwachen galvanischen Stromes unter Anwendung eines Bunsen'schen Elementes, indem man das zu analysirende Eisenstück als positive Elektrode in verdünnte Salzsäure eintauchen lässt. Das Eisen löst sich unter Zurücklassung des Kohlenstoffs, und ohne dass sich von ihm aus Gas entwickelt, als Chlorür auf, während der Wasserstoff von der gegenüberstehenden negativen Elektrode aus entweicht. Bei Anwendung eines starken Stromes würde der Zweck nicht erreicht werden, denn unter dem Einflusse eines solchen wird das Eisen leicht passiv; es entwickelt sich in diesem Falle von ihm aus Chlor, welches oxydirend auf die schon ausgeschiedene Kohle wirkt, auch mit ihr direct eine Verbindung eingeht, welche, analog der Salzsäure, durch den galvanischen Strom sich zerlegt und an dem negativen Pole Kohlenstoff abscheidet wie diese Wasserstoff. Man erkennt, dass in beiden Fällen Verlust an Kohlenstoff stattfindet, und zwar im ersten in Form von Kohlenoxyd oder Kohlensäure, im zweiten als Kohlenwasserstoff, der sich aus dem an der negativen Elektrode gleichzeitig ausgeschiedenen Kohlenstoff und Wasserstoff bilden kann.

\*) Pogg. Annal. 114. 507.

Man wähle ein Eisenstück von etwa 10 bis 15 Grm., befestige es mittelst einer Pincette mit Platinspitzen, tauche es in die verdünnte Salzsäure nur so weit ein, dass die Berührungsstellen zwischen Pincette und Eisen nicht von der Säure benetzt werden (weil sonst durch die zwischen den Platinspitzen und dem Eisen ausgeschiedene Kohle der ganze Lösungsprocess sehr bald gestört würde), verbinde die Pincette mit dem Draht des positiven Poles, tauche das an dem Draht des negativen Poles befestigte Platinblech ebenfalls in die Säure und regulire die Stärke des Stromes durch gegenseitige Entfernung der Elektroden von einander so, dass nur Eisenchlorür, nie Chlorid entsteht. Die Bildung des letzteren erkennt man sofort an der gelblichen Färbung der von dem Eisenstücke herabsinkenden Fäden von concentrirter Eisenlösung. Das Eisenstück verändert sich im äusseren Ansehen bei dem Lösungsprocesse wenig, indem die Kohle in einer der des Eisenstückes gleichenden Form zurückbleibt. Sobald der eingetauchte Theil des Eisens sich gelöst hat (etwa nach 12 Stunden), unterbricht man die Operation, trennt das ungelöste compacte Eisenstück von der anhängenden Kohle, wägt es nach dem Trocknen zurück und findet so die Menge des aufgelösten Eisens. Die Kohle sammelt man auf einem Asbestfilter \*), trocknet sie in einem Luftstrome, mengt sie mit Kupferoxyd und verbrennt die Kohle unter Mitwirkung eines Sauerstoffstromes zu Kohlensäure, vergl. §. 178. — Resultate gut.

β. Methode von Berzelius (etwas modificirt).

Man übergiesst etwa 5 Grm. des mässig zerkleinerten Roheisens mit einer concentrirten, möglichst säurefreien Kupferchloridlösung und lässt unter Umrühren bei gewöhnlicher Temperatur stehen \*\*). Sobald das Ungelöste aus einer zerdrückbaren Masse von Kupfer und ausgeschiedenem Kohlenstoff etc. besteht, setzt man Salzsäure, nöthigenfalls auch noch Kupferchlorid zu und digerirt, bis alles Kupfer zu Kupferchlorür gelöst ist. Man filtrirt durch eine Röhre, wie sie Fig. 179 darstellt. Der verengte Theil ist mit Platinschwamm oder im feuchten Luftstrome ausgeglühtem Asbest lose verstopft. Nach gutem Auswaschen trocknet man scharf und behandelt den ganzen Inhalt des Rohrs entweder nach §. 176 oder nach §. 178. Nach Entleerung der Filtrirröhre spült man sie mit etwas chromsaurem Bleioxyd oder Kupferoxyd aus. Beabsichtigt man im Sauerstoffstrom in einem Schiffchen zu verbrennen, um den Verbrennungsrückstand weiter untersuchen zu können, so spült man mit Quecksilberoxyd nach.

Fig. 179.



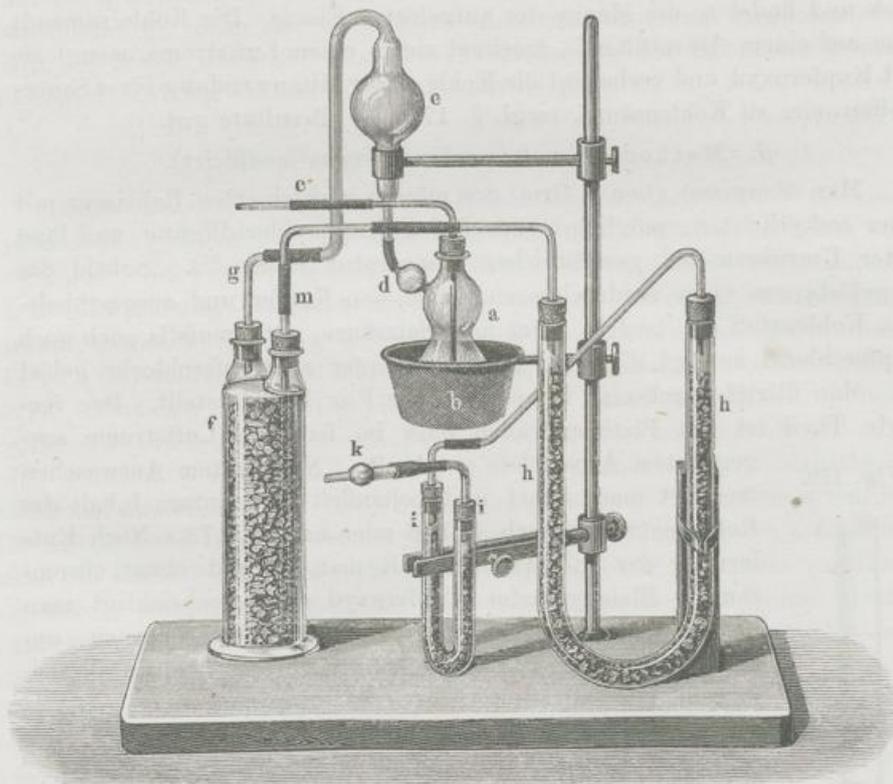
\*) Die Vorsicht erfordert es, dass man den zu diesem Zwecke dienenden Asbest vor dem Gebrauche durch Glühen im feuchten Luftstrome von Fluor befreit; vgl. Kraut, Zeitschr. f. analyt. Chem. 3. 34.

\*\*) Beim Erwärmen tritt eine geringe Entwicklung von Gas ein, und da das so entwickelte eine geringe Beimischung von Kohlenwasserstoff hat, so muss Erwärmung vermieden werden. Vergl. Hahn, Annal. d. Chem. u. Pharm. 129. 76.

## γ. Methode von Ullgren\*).

Man behandelt etwa 2 Grm. Roheisen in Gestalt von Bohrspänen, wenn es grau ist, oder von grobem Pulver, wenn es weiss ist, in einem kleinen Becherglase bei gelinder Wärme und unter Umrühren mit einer Lösung von 10 Grm. Kupfervitriol in 50 Grm. Wasser. Sobald das Eisen aufgelöst ist, lässt man absitzen und giesst die klare Lösung ab, ohne dass Kohle folgt; den Rest, sowohl den flüssigen, als den festen, giesst man in den Kolben *a* (Fig. 180), das Hängengebliebene wird in diesen abgespritzt, doch mit der geringsten Wassermenge, so dass die Flüssigkeit 25 CC. nicht übersteigt. In den Kolben giesst man jetzt 40 CC. (oder verhältnissmässig etwas mehr, falls man mehr Waschwasser anwenden müsste) concentrirte Schwefelsäure. Nachdem die Mischung erkaltet ist, setzt man 8 Grm. Chromsäure\*\*) hinzu und verbindet den Kolben mit dem zum Auffangen der Kohlensäure bestimmten Apparate. Die Kohlensäure, aus der Oxydation des Kohlenstoffs durch die Chromsäure hervor-

Fig. 180.



\*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 124. 59; — Zeitschr. f. analyt. Chem. 2. 430.

\*\*) Ullgren wählte aus dem Grunde Chromsäure statt der von den Gebrüthern Rogers und später von Brunner empfohlenen Mischung von saurem chromsaurem

geb  
ist  
den  
nen  
Kal  
löth  
zum  
mus  
Sch  
stof  
Flu  
Röh  
reic  
lan  
En  
Ope

bis  
zus  
so l  
nim  
Dän  
die  
Nur  
wer  
so  
Dar  
bis  
in  
ist  
wäg  
sein  
wic

Kal  
die  
Bil  
bei  
setz

Kal  
erw  
Kör  
Ma  
und  
ane  
sch

gehend, entspricht der Gesammtmenge des Kohlenstoffs. Der Apparat ist in Fig. 180 dargestellt. Der Kochkolben *a* fasst 150 CC., er steht in dem Drahtkorbe *b*; *c* ist während der Operation durch einen eingeschobenen Glasstab geschlossen, beim Durchsaugen wird derselbe mit einem Kalirohr vertauscht. *e* ist mit dem oben an der Seite des Kolbens angelötheten, in der Mitte kugelig aufgeblasenen Rohre *d* verbunden, es dient zum Condensiren des grössten Theiles des Wasserdampfes, seine Kugel muss 70 bis 80 CC. fassen. Der Cylinder *f* fasst  $\frac{1}{4}$  Liter und enthält mit Schwefelsäure benetzten und damit bis zum Entweichen allen Chlorwasserstoffs und Fluorwasserstoffs (aus dem Silicate beigemengten Chlorüren und Fluorüren stammend) erhitzten Bimsstein. Die in den Cylinder führende Röhre *g* mündet dicht unter dem Stopfen, die ausführende *m* dagegen reicht fast bis auf den Boden. *h* enthält Chlorcalcium und ist 0,6 Meter lang, *i* ist die gewogene, zum grössten Theil mit Kali-Bimsstein\*), am Ende mit Chlorcalcium gefüllte Absorptionsröhre. Sie ist während der Operation mit einem kleinen schützenden Kalirohr *k* verbunden.

Nachdem Alles vorgerichtet, erhitzt man den Kochkolben allmählich, bis sich eine so lebhaft Gasentwicklung einstellt, dass die Masse überzusteigen droht. Man erhält nun die Temperatur auf demselben Punkte, so lange die Gasentwicklung gleich lebhaft fortfährt; sobald sie aber abnimmt, erhöht man die Temperatur wieder, so dass im Kühlrohre *e* weisse Dämpfe aufzusteigen beginnen, worauf man bei so regulirtem Wärmegrade die Auflösung fortsetzt, bis die Gasentwicklung nur noch schwach ist. Nun verbindet man *k* mit einem Aspirator und öffnet dessen Hahn ein wenig, ehe man *c* (welches zuvor in dem Stopfen heruntergedreht wird, so dass es in die Flüssigkeit eintaucht) mit dem Kalirohre verbindet. Darauf wird der Hahn des Aspirators etwas mehr geöffnet. Nachdem 5 bis 6 Liter Wasser ausgeflossen sind, und zwar in der Schnelligkeit, dass in der Secunde etwa zwei Luftblasen durch die Flüssigkeit in *a* dringen, ist alle Kohlensäure zum Absorptionsrohre geführt. Nach dem Erkalten wägt man dasselbe, schaltet es aber der Sicherheit halber nochmals an seinen Platz, saugt neuerdings Luft durch und beobachtet, ob keine Gewichtszunahme mehr stattfindet.

Kali und überschüssiger concentrirter Schwefelsäure, weil man hierdurch die lästige, die Oxydation beeinträchtigende und die Erkennung ihrer Beendigung hindernde Bildung von wasserfreiem schwefelsaurem Chromoxyd-Kali umgeht, welches sich bei Anwendung von concentrirter Schwefelsäure als grünes schlammiges Pulver absetzt und in Wasser, Säuren und Alkalien fast unlöslich ist.

\*) Der kalihaltige Bimsstein (Kali-Bimsstein) wird erhalten, indem man 1 Thl. Kalihydrat in 3 bis 4 Thln. Wasser auflöst, die Lösung in einem eisernen Gefässe erwärmt und unter fortwährendem Erhitzen (etwas über 100° C.) so viel zu kleinen Körnern gestossenen Bimsstein einrührt, dass das Gemenge eine beinahe trockene Masse bildet. Man füllt dieselbe noch heiss in ein Glas mit eingeschliffenem Stopfen und schüttelt sie darin um, bis sie soweit erkaltet ist, dass die Körner nicht mehr aneinander kleben bleiben. Die Kohlensäure wird von dem Kali-Bimsstein sehr schnell und vollständig (nach Ullgren rascher als von Natronkalk) absorbirt.

### δ. Methode von Regnault.

Soll der Kohlenstoff im Roheisen etc. unmittelbar verbrannt werden, so muss man letzteres zuvor aufs Feinste pulvern. Es geschieht dies bei harten Sorten durch Zerschlagen auf dem Amboss, Zerstossen im Stahlmörser (S. 46, Fig. 24) und Sieben durch ein Blechsiebchen mit ganz feinen Löchern; bei weichen Eisensorten durch Feilen mit einer sehr gut gehärteten Feile. Lässt sich ein Eisen auf eine oder die andere Art nicht ganz fein pulvern, so ist die Methode δ. nicht anwendbar.

Regnault, welcher die directe Verbrennung des kohlehaltigen Eisens zuerst anwandte, und Bromeis<sup>\*)</sup> wenden zum Verbrennen ein Gemenge von chromsaurem Bleioxyd mit chloresurem Kali an, — Kudernatsch<sup>\*\*</sup>), welcher dabei geringe Chlorentwicklung wahrnahm, zieht reines Kupferoxyd vor, — H. Rose empfiehlt Mengen mit Kupferoxyd und Glühen im Sauerstoffstrom (§. 178. a.), — Wöhler wendet die Methode §. 178. b. (Verbrennen des im Schiffchen liegenden Roheisens im Sauerstoffstrom) an, — Mayer empfiehlt die Anwendung des mit saurem chromsaurem Kali gemengten chromsauren Bleioxyds (§. 176.). Obgleich die Wasserbestimmung wegfällt, bringe man zur Aufnahme etwaiger Feuchtigkeit doch ein Chlorcalciumrohr zwischen das Verbrennungsrohr und den Kaliapparat.

#### b. Bestimmung des Graphits.

Man behandelt eine neue Portion Roheisen mit mässig concentrirter Chlorwasserstoffsäure in gelinder Wärme, bis keine Gasentwicklung mehr wahrnehmbar ist, filtrirt die Lösung durch im feuchten Luftstrom ausgeglühten Asbest oder durch Platinschwamm (vergl. a. β.), wäscht das Ungelöste erst mit kochendem Wasser, dann mit Kalilauge, mit Alkohol und zuletzt mit Aether aus (Max Buchner<sup>\*\*\*</sup>), trocknet und verbrennt nach §. 176 oder 178. Ein directes Wägen ist weniger zu empfehlen, da dem Graphit meist Silicium beigemischt ist. — Zieht man den in b. erhaltenen Graphit von dem nach a. bestimmten Gesamtkohlenstoff ab, so ergibt sich der gebundene Kohlenstoff.

### 2. Bestimmung des Schwefels.

Die sicherste Methode, den Schwefel im Roheisen zu bestimmen, ist die folgende. Man bringt etwa 10 Grm. möglichst zerkleinertes Roheisen in den Kolben *a* (Fig. 181), setzt den Korkstopfen †) auf, welcher einerseits das Trichterrohr *dc*, das bei *i* durch eine kleine Quecksilbersäule gesperrt ist, andererseits das Gasentwicklungsrohr *f* enthält, verbindet letzteres

<sup>\*)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. 43. 242.

<sup>\*\*</sup>) Journ. f. prakt. Chem. 40. 499.

<sup>\*\*\*</sup>) Journ. f. prakt. Chem. 72. 364.

†) Durch Kautschukpfosten kann leicht etwas Schwefel in den Rückstand kommen, — die Kautschukverbindungen sind von entschweifetem Kautschuk herzustellen.

mit zwei U-förmigen Röhren, welche stark alkalische Bleilösung enthalten, füllt den Trichter von *d* mit Salzsäure und saugt an dem Ausgangsende

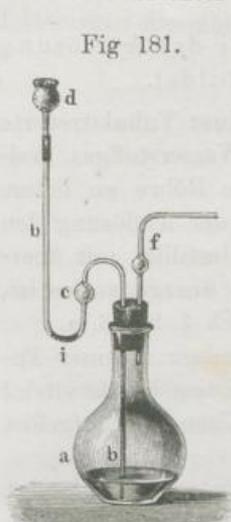


Fig 181.

des zweiten U-förmigen Rohres, auf dem ein kurzes Glasröhrchen eingesetzt ist, mittelst eines Kautschukschlauches, so dass die Säure in den Kolben gelangt. Man erhitzt den Kolben, saugt von Zeit zu Zeit auf die beschriebene Art weitere Salzsäure in denselben, und fährt so fort bis zur vollständigen Lösung des Eisens, dann verbindet man das Ausgangsende des zweiten U-förmigen Rohres mit einem Aspirator und saugt längere Zeit Luft durch den Apparat. Das auf einem kleinen Filterchen gesammelte Schwefelblei schmelzt man vorsichtig mit etwas Salpeter und kohlen-saurem Natron, weicht mit Wasser auf, leitet Kohlensäure ein, um gelöste Bleispuren zu fällen, filtrirt, säuert das Filtrat mit Salzsäure an und fällt die erzeugte Schwefelsäure mit Chlorbaryum.

Der Sicherheit wegen prüft man auch die durch Eindampfen von überschüssiger Salzsäure befreite Eisenchlorürlösung mit Chlorbaryum, wie man denn auch den ungelösten Rückstand mit kohlen-saurem Natron und Salpeter schmelzt und den wässerigen Auszug der Schmelze auf Schwefelsäure prüft. In der Regel findet man in dem Rückstande keinen Schwefel mehr. Erhält man aber hier noch etwas schwefelsauren Baryt, so kann man denselben auf demselben Filter sammeln, welches den aus dem Schwefelblei erhaltenen aufgenommen hat.

Minder genaue Resultate werden erhalten, namentlich bei schwefelarmen Eisensorten, wenn man die durch Königswasser oder durch Brom bei Gegenwart von Wasser erzeugte Eisenlösung nach dem Verdampfen des Säure- oder Bromüberschusses direct mit Chlorbaryum fällt \*).

### 3. Bestimmung des Stickstoffs.

Der Stickstoff kommt im Roheisen (Stahl und Stabeisen), wie sich aus den Versuchen von Bouis, von Boussingault, von Fremy und von Ullgren ergibt \*\*), in zweierlei Zuständen vor. Ein Theil bildet, wenn das Eisen in Salzsäure gelöst wird, unter der Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs Ammoniak, ein anderer bleibt in dem dabei ungelöst bleibenden kohligen Rückstande. Die Methoden, welche ich nachstehend zur Bestimmung des Stickstoffs in jenem und diesem Zustande mittheile, entnehme ich den Abhandlungen von Ullgren \*\*\*), den neuesten, welche über

\*) Vergl. Zeitschr. f. analyt. Chem. 2. 46 und 438.

\*\*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 2. 435.

\*\*\*) Annal. der Chem. u. Pharm. 124. 70. und 125. 40; — Zeitschr. f. analyt. Chem. 2. 435.

diesen Gegenstand erschienen sind, zumal darin auf verschiedene wichtige Punkte aufmerksam gemacht ist, welche früher unbeachtet geblieben waren.

a. Bestimmung des Stickstoffs, der bei der Auflösung des Eisens in Salzsäure Ammoniak bildet.

$\alpha$ . Man löst das Eisen in einem Kolben oder einer Tubulatretorte in Salzsäure auf, mit der Vorsicht, das entweichende Wasserstoffgas, welches etwas Ammoniak fortführt, durch eine U-förmige Röhre zu leiten, die etwas verdünnte Salzsäure enthält, vereinigt nach der Auflösung den Inhalt des U-förmigen Rohres mit dem des Kolbens, destillirt mit überschüssigem Kalkhydrat, bis die Hälfte der Flüssigkeit übergegangen ist, und bestimmt überhaupt das entwichene Ammoniak nach §. 99. 3. a.

$\beta$ . Man behandelt etwa 2 Grm. zerkleinertes Roheisen in einer Tubulatretorte mit einer Auflösung von 10 Grm. krystallisirtem Kupfervitriol und 6 Grm. geschmolzenem Kochsalz. Nachdem das Eisen sich aufgelöst hat, fügt man Kalkmilch zu und verfährt wie in  $\alpha$ .

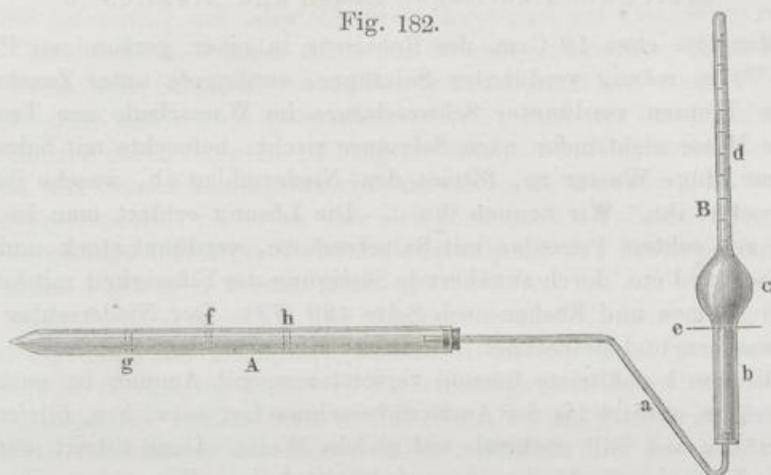
Ullgren gibt der letzteren Methode den Vorzug. Vernachlässigt man bei dem Verfahren  $\alpha$  — wie dies früher geschah — das mit dem Wasserstoff fortgeführte Ammoniak, so verliert man etwa  $\frac{1}{5}$  bis  $\frac{1}{6}$  des Ganzen.

b. Bestimmung des Stickstoffs, der beim Auflösen des Eisens in dem kohligen Rückstande bleibt.

Verbrennt man den beim Auflösen des Eisens in Salzsäure gebliebenen kohligen Rückstand mit Natronkalk nach §. 186, wie Boussingault dies empfohlen hat, so erhält man nach Ullgren unbefriedigende Resultate, weil die Graphitkohle einer zu hohen Temperatur bedarf, um auf Kosten des Wassers im Natronhydrat oxydirt zu werden, einer Temperatur, welche weit über derjenigen liegt, bei welcher das Ammoniak unzersetzt bestehen kann. Man ist aus diesem Grunde genöthigt, den Stickstoff als Gas abzuscheiden. Ullgren wendet zur Verbrennung schwefelsaures Quecksilberoxyd an und bedient sich dabei des in Fig. 182 dargestellten Apparates. *A* ist eine gewöhnliche Verbrennungsröhre von 30 Centimeter Länge; sie wird bis *g* mit etwa 12 Grm. Magnesit oder doppelt-kohlensaurem Natron gefüllt; bei *g* wird ein Asbestpfropf eingeschoben, *g* bis *f* enthält die Mischung von etwa 0,1 Grm. kohligen bei 130° getrockneten Rückstandes mit etwa 3,5 bis 4 Grm. von Oxydulsalz möglichst freiem schwefelsaurem Quecksilberoxyd sammt der kleinen Menge des letzteren Salzes, welche zum Nachspülen des Achatmischungsmörser's gedient hat; dann folgt ein Asbestpfropfen, nach diesem eine 2 Zoll lange Schicht grobes Bimssteinpulver (*f* bis *h*), welches man mit schwefelsaurem Quecksilberoxyd und etwas Wasser gemengt und dann wieder getrocknet hat. Nun wird wieder ein Asbestpfropf eingeschoben. Der vordere Theil der Röhre wird mit Bimssteinstücken gefüllt, welche man mit einer concentrirten Lösung von saurem chromsaurem Kali gekocht

und damit hat erkalten lassen. Nach dem Abtropfen bringt man sie noch feucht in die Röhre. Sie dienen zur Absorption der schwefligen Säure und bewirken dieselbe leicht und rasch. Mit dem Verbrennungsröhre A

Fig. 182.



ist die Gasleitungsröhre *a* verbunden, welche in eine (auf der Zeichnung nicht dargestellte) Quecksilberwanne reicht, in der sich auch das Absorptions- und Messrohr *B* umgestürzt findet. Der engere Theil desselben ist in 20 CC. eingetheilt und gestattet Ablesung oder Schätzung von  $\frac{1}{10}$  CC. Die Kugel *c* fasst etwa 40, der untere Theil 20 bis 30 CC. In dem erst ganz mit Quecksilber gefüllten Rohre lässt man zunächst aus 1 Thl. Kalihydrat und 2 Thln. Wasser bereitete Kalilauge aufsteigen, so dass die Kugel *c* bis auf etwa 10 CC. gefüllt ist, dann 15 CC. einer gesättigten klaren Lösung von Gerbsäure. Der Stand des Quecksilbers ist somit etwa bei *e*. Nachdem der Apparat vorgerichtet und das Verbrennungsröhr an den zu erheizenden Stellen mit dünnem Blech umgeben ist, treibt man nach gewohnter Art durch Erhitzung der einen Hälfte des kohlensauren Salzes im hinteren Röhrenende die Luft aus der Röhre aus, schiebt dann die aufwärts gebogene Spitze von *a* unter *B*, erwärmt den Theil *gf* der Röhre erst gelinde, um etwa abgesetzte Feuchtigkeit zu entfernen, dann erhitzt man den mit schwefelsaurem Quecksilberoxyd imprägnirten, zwischen *f* und *h* befindlichen Bimsstein \*) und, wenn dieser glüht, die Mischung schnell zu starkem Erglühen. Man fährt fort zu erhitzen, bis die Gasentwicklung aufhört und die Flüssigkeitssäule im Messrohre nicht mehr sinkt. Dann erwärmt man den Rest des kohlensauren Salzes. Sobald die Röhren mit reinem kohlensaurem Gase gefüllt sind, bleibt die Flüssigkeitssäule in *B* auf derselben Höhe. Man bringt nun *B* in eine Wasserwanne, lässt Quecksilber und Lauge ausfließen, misst das Stickgas unter den erforderlichen Ablesungen des Barometers und Thermometers und berechnet aus dem Volum das Gewicht.

\*) Durch Anwendung dieser Bimssteinschicht wird der sonst möglichen Entwicklung von Kohlenoxydgas vorgebeugt.

4. Bestimmung der Gesammtmenge des Siliciums, des Eisens, Mangans, Zinks, Kobalts, Nickels, der Thonerde, der Titansäure, der alkalischen Erden und Alkalien \*).

Man löse etwa 10 Grm. des Roheisens in einer geräumigen Platinschale\*\*) in mässig verdünnter Salzsäure, verdampfe unter Zusatz von einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure im Wasserbade zur Trockne, bis die Masse nicht mehr nach Salzsäure riecht, befeuchte mit Salzsäure, erwärme, füge Wasser zu, filtrire den Niederschlag ab, wasche ihn aus und trockne ihn. Wir nennen ihn *a*. Die Lösung erhitzt man in einer Schale von echtem Porzellan mit Salpetersäure, verdünnt stark und fällt das Eisenoxyd etc. durch annähernde Sättigung der Flüssigkeit mit kohlen-saurem Ammon und Kochen nach Seite 469 (77). Der Niederschlag wird ausgewaschen und getrocknet. Er heisse *b*.

Die von *b* abfiltrirte Lösung versetzt man mit Ammon in geringem Ueberschuss, erhitzt bis der Ammonüberschuss fast entwichen, filtrirt, löst in Salzsäure und fällt nochmals auf gleiche Weise. Dann filtrirt man den Niederschlag ab, wäscht ihn aus und trocknet ihn. Wir nennen ihn *c*.

Die von *c* abfiltrirte Flüssigkeit concentrirt man nach dem Ansäuern mit Salzsäure in einer Porzellanschale, bringt sie in einen Kolben, fügt Ammon und Schwefelammon zu und verfährt überhaupt nach S. 218 c. Nach 24 Stunden filtrirt man den Niederschlag *d* ab, wäscht ihn mit Schwefelammonium enthaltendem Wasser aus, breitet das Filter auf einer Glasplatte aus, spritzt den Niederschlag in ein Kölbchen, übergiesst ihn darin mit Essigsäure, verstopft und bewahrt einstweilen auf.

Die von *d* abfiltrirte Flüssigkeit verdampft man in einer Platinschale zur Trockne, verjagt die Ammonsalze bei möglichst niedriger Temperatur und bestimmt im Rückstande die alkalischen Erden und Alkalien nach der Seite 689 angegebenen Methode\*\*\*).

Man schreitet nun zur weiteren Untersuchung der Niederschläge *a* bis *d*.

Der Rückstand *a* enthält die Summe der in Salzsäure unlöslichen oder schwerlöslichen Körper. Ausser Kohle und Kieselsäure kann darin Phosphoreisen, Chromeisen, Vanadineisen, Arseneisen, Kohleneisen, Silicium, Molybdän etc. vorhanden sein, wie sich endlich hier auch die im Eisen vorhandene Schlacke in mehr oder weniger verändertem Zustande findet. Auch Titansäure und schwefelsaurer Baryt können in dem Rückstande enthalten sein. Man schmelzt ihn mit kohlen-saurem Natron-Kali unter

\*) Vergl. Lippert, Beiträge zur Analyse des Roheisens, Zeitschr. f. analyt. Chem. 2. 39.

\*\*) Löst man in Glas oder Porzellan, so kann man die Bestimmungen des Siliciums und Aluminiums nicht als völlig genau betrachten.

\*\*\*) Dass die Bestimmung der Alkalien nur Werth hat, wenn man sich mit Sicherheit überzeugt hat, dass das verwandte oxalsäure und phosphorsaure Ammon frei von fixen Alkalien sind, versteht sich von selbst.

Zusatz von etwas Salpeter, scheidet die Kieselsäure durch Abdampfen mit Salzsäure unter Zusatz von zwei Tropfen verdünnter Schwefelsäure, wie üblich, ab, wägt sie und prüft sie dann auf ihre Reinheit (vergl. S. 372), wobei namentlich auf schwefelsauren Baryt und auf Titansäure zu achten ist. Die Kieselsäure kann theils aus Silicium entstanden, theils als solche in Form von Schlacke vorhanden gewesen sein. — Aus der von der Kieselsäure abfiltrirten Flüssigkeit scheidet man das durch Ammon Ausscheidbare durch doppelte Fällung ab, filtrirt den Niederschlag *c'* ab, fällt dann mit Schwefelammonium (Niederschlag *d'*, der wie *d* zu behandeln) und prüft endlich noch, ob hier sich etwa auch alkalische Erden finden, deren geringe Quantitäten alsdann zugleich mit den etwas grösseren oben erhaltenen gewogen werden können.

Die Niederschläge *b*, *c* und *c'* enthalten alles Eisenoxyd, alle Thonerde und den Theil der Titansäure, welcher in Lösung übergegangen ist. Man bringt die vereinigten geglühten Niederschläge in mehrere Platin- oder Porzellanschiffchen, schiebt diese in eine Glasröhre und glüht in reinem Wasserstoffgas, bis keine Wasserdämpfe mehr auftreten. Die das reducirte Eisen enthaltenden Schiffchen behandelt man zur Lösung des Eisens mit ganz verdünnter Salpetersäure [Seite 472 (85)], bringt die Lösung auf 1000 CC. und bestimmt in einer abgemessenen Menge das Eisen durch Fällung der oxydirten Lösung mit Ammon\*). Den in der sehr verdünnten Salpetersäure unlöslichen Rückstand schmelzt man mit saurem schwefelsaurem Kali, nimmt mit kaltem Wasser auf, filtrirt etwa ungelöst bleibende Kieselsäure, welche der oben gefundenen zuzurechnen ist, ab, leitet Schwefelwasserstoff ein, versucht etwa anwesende Titansäure unter Einleiten von Kohlensäure durch Kochen zu fällen, schlägt aus dem Filtrat oder der klar gebliebenen Lösung nach Kochen mit Salpetersäure die Thonerde durch Ammon nieder und trennt sie von einer etwa noch anwesenden geringen Menge Eisenoxyd nach der Seite 693 (Niederschlag II) angegebenen Methode. Man hat, wie dort so auch hier, auf Phosphorsäure Rücksicht zu nehmen, auf dass man durch einen Phosphorsäuregehalt der Thonerde deren Gewicht nicht zu hoch finde. Wäre Chrom zugegen, so würde man dessen Oxyd ebenfalls in diesem Niederschlage abzuscheiden und zu bestimmen haben.

Die Niederschläge *d* und *d'* haben an die Essigsäure ihren Gehalt an Schwefelmangan nahezu vollständig abgegeben. Man filtrirt die Lösung ab, suspendirt den ungelösten Rückstand in Schwefelwasserstoffwasser und fügt etwas Salzsäure zu. Hierdurch werden, unter Zurücklassung von Schwefelkupfer (welches hier nicht bestimmt wird), Schwefelnickel und Schwefelkobalt, das Schwefelzink und etwa zurückgebliebenes Schwefelmangan gelöst. Man verdampft die salzsaure Lösung bis zu starker Concentration, kocht mit überschüssiger Natronlauge, fällt aus der Lösung

\*) Das Eisen in einer besonders abgewogenen kleineren Menge zu bestimmen, ist nur anzurathen, wenn das der Untersuchung unterliegende Eisen ganz gleichmässig ist.

etwaiges Zink durch Schwefelwasserstoff, während man etwa ausgeschiedenes Manganoxyduloxydhydrat in Salzsäure löst, die Lösung zu der essigsauren Lösung fügt und in den vereinigten das Mangan bestimmt. — Das Filter, welches Schwefelkupfer, Schwefelnickel und Schwefelkobalt enthält, äschert man ein, löst in Salzsäure, fällt mit Schwefelwasserstoff und bestimmt in dem so von Kupfer befreiten Filtrate Nickel und Kobalt.

#### 5. Bestimmung der Metalle der fünften und sechsten Gruppe und des Phosphors.

Man behandelt etwa 10 Grm. des möglichst zerkleinerten Roheisens mit einem vorher erhitzten Gemisch von 1 Vol. reiner und starker Salpetersäure und 3 Vol. reiner und starker Salzsäure in einem sehr geräumigen, langhalsigen, schief liegenden Kolben in mässiger Wärme. Wenn keine sichtbare Einwirkung mehr erfolgt, giesst man die Lösung ab und behandelt den ungelöst gebliebenen Rückstand mit einer neuen Portion Königswasser<sup>\*)</sup>. Die Lösungen vereinigt man, verdünnt sie stark und behandelt sie in einem grossen Kolben zuerst kalt, dann bei 70° C. mit Schwefelwasserstoff. Es ist dabei zu bemerken, dass die Flüssigkeit in der Regel durch gelöste organische Substanzen bräunlich gefärbt bleibt, auch wenn alles Eisenchlorid in Chlorür übergeführt ist. Nach vierundzwanzigstündigem Absetzen der mit Schwefelwasserstoff gesättigten Flüssigkeit filtrirt man den Niederschlag, welcher der Hauptsache nach aus Schwefel besteht, ab, trocknet ihn und extrahirt ihn mit warmem Schwefelkohlenstoff. Es bleibt gewöhnlich ein kleiner schwarzer Rückstand, der öfter neben Schwefelkupfer etwas Schwefelarsen und Schwefelantimon enthält. Man trennt diese oder überhaupt die vorhandenen Metalle der fünften und sechsten Gruppe nach den im fünften Abschnitte angegebenen Methoden.

Das vom Schwefelwasserstoffniederschlage getrennte Filtrat befreit man durch Hindurchleiten von Kohlensäure von Schwefelwasserstoff, setzt etwas reines Eisenchlorid zu, neutralisirt die Lösung fast mit reinem kohlen-saurem Natron und fällt in verstopftem Kolben mit kohlen-saurem Baryt. Den alle (durch Oxydation von Phosphorverbindungen entstandene) Phosphorsäure enthaltenden Niederschlag behandelt man mit Salzsäure, entfernt den Baryt mit Schwefelsäure, fällt im eingeengten Filtrate die Phosphorsäure mit Molybdänlösung und bestimmt sie nach S. 333 β.

Den in Königswasser unlöslichen Rückstand schmelzt man, da ein Theil des Phosphoreisens der Oxydation durch Königswasser sich entzogen

\*) Anstatt des Königswassers kann man auch Brom bei Gegenwart von Wasser anwenden. Die Auflösung geht, wenn man Brom im Ueberschuss anwendet und bei 20° bis 30° digerirt, rasch, am Anfange fast stürmisch, von Statten. Gegen Ende unterstützt man die Einwirkung durch die Wärme des Wasserbades (J. Nicklès). Ich rathe jedenfalls, bei Anwendung dieser Methode den Rückstand noch mit etwas Königswasser zu behandeln.

haben könnte, mit kohlen saurem Natron und Salpeter und prüft die wässrige Lösung der Schmelze ebenfalls auf Phosphorsäure.

#### 6. Bestimmung der im Roheisen enthaltenen Schlacke.

Zur Bestimmung der im Roheisen in kleiner oder in grösserer Menge enthaltenen Schlacke löst man am besten eine nicht zu geringe Menge Eisen nach der oben, Seite 818, angegebenen Methode mit Hilfe des galvanischen Stromes in sehr verdünnter Salzsäure. Die Schlacke wird hierbei nicht zersetzt und bleibt somit in dem vom ungelösten Eisen zu trennenden kohligen Rückstande. Man sammelt denselben auf einem kleinen Filter, glüht bis alle Kohle verbrannt ist, kocht mit einer Lösung von kohlen saurem Natron, um die beigemischte Kieselsäure zu entfernen, glüht den Rückstand erst im Wasserstoffstrom, dann in einem Strome trockenen luftfreien Chlorgases, behandelt den Rückstand mit ein wenig verdünnter Salzsäure und dann nochmals mit kochender Lösung von kohlen saurem Natron, wäscht aus, trocknet und wägt. Genügt die Menge der Schlacke nicht zu einer Analyse, so bestimmt man darin den Kieselsäuregehalt und berechnet den Sauerstoff der mit der Kieselsäure verbundenen Basen aus dem annähernd bekannten Verhältnisse, welches zwischen dem Sauerstoff der Kieselsäure und dem der Basen in analogen Schlacken sich findet. Welcher Theil des Aluminiums, Calciums etc. im Eisen als Metall enthalten ist und welcher als Oxyd in der beigemischten Schlacke sich findet, bleibt — wenn die Menge der Schlacke zu einer wirklichen Analyse nicht hinreicht — unentschieden.

7. Sollte ein Eisen ausnahmsweise Vanadin enthalten, so kann man die Methode anwenden, welche Sefström für diesen Fall empfiehlt\*).

### Anhang zum Abschnitte II. des speciellen Theiles.

#### I. Bestimmung des Traubenzuckers und Fruchtzuckers, des Rohrzuckers, Milchzuckers, Stärkemehls und Dextrins.

Da die Bestimmung der in der Ueberschrift genannten Verbindungen bei der Analyse landwirthschaftlicher und technischer Producte, sowie bei der pharmaceutischer Präparate sehr häufig vorkommt, auch im Hinblick auf die Untersuchung diabetischen Harnes von Wichtigkeit ist, so

\*) Pogg. Annal. 21. 47; — H. Rose's Handb. d. analyt. Chem. II. 764.

gebe ich einige der besten von den hierzu dienenden Methoden in diesem Anhange.

Sieht man von den rein physikalischen Verfahrensweisen ab, welche sich entweder auf das specifische Gewicht der Zuckerlösungen, oder auf ihr Verhalten zum polarisirten Lichte gründen \*), so bieten sich zur Bestimmung des Traubenzuckers und somit auch zu der übrigen Verbindungen, welche sich in Traubenzucker überführen lassen, hauptsächlich zwei Methoden dar. Nur diese letzteren sollen hier betrachtet werden.

A. Methoden, welche auf der Reduction von Kupferoxyd zu Kupferoxydul beruhen \*\*).

§. 250.

Erhitzt man eine Lösung, welche Kupfervitriol, neutrales weinsaures Kali und Natronlauge im richtigen Verhältnisse enthält, für sich selbst bis zum völligen Kochen, so bleibt sie unverändert; erwärmt man sie dagegen nach Zusatz von Traubenzucker (oder Fruchtzucker), so scheidet sich Kupferoxydul aus. Die Menge des so reducirten Kupferoxyds entspricht der Menge des zugesetzten Traubenzuckers, und zwar reducirt 1 Aeq. des letzteren ( $C_{12}H_{12}O_{12}$ ) = 190, 10 Aeq. Kupferoxyd = 397 (Fehling, C. Neubauer). Kennt man daher die Menge des reducirten Kupfers, so kennt man auch die des zugesetzten Traubenzuckers \*\*\*).

Auf dieses Princip lassen sich zwei Methoden gründen. Man kann nämlich entweder zu einer Kupferlösung von bekanntem Gehalte gerade so viel Traubenzuckerlösung setzen, als erforderlich ist, um alles Oxyd zu reduciren; oder man kann die Kupferlösung im Ueberschuss anwenden und das abgeschiedene Oxydul bestimmen. Die erstere Methode ist die am häufigsten angewandte; zu der anderen nimmt man seine Zuflucht, wenn dunkelgefärbte Flüssigkeiten ein genaues Beobachten der vollendeten Ausscheidung erschweren.

\*) Von neueren Abhandlungen über die optische Methode erwähne ich Listing (Annal. d. Chem. u. Pharm. 96. 93.), — und Pohl (Chem. Centralbl. 1857. 1.). Sehr klar und fasslich ist dieselbe beschrieben und durch Abbildungen erläutert in Otto's Lehrbuch der rationellen Praxis der landwirthschaftlichen Gewerbe, fünfte Auflage, Braunschweig bei Fr. Vieweg u. Sohn, 1860 bis 1862, 2. Bd. S. 619 ff. Neue Tabellen über die Relation zwischen specifischem Gewichte und Zuckergehalt sind von Brix mitgetheilt worden (Chem. Centralbl. 1855. 267).

\*\*) Vergl. Fehling, über die quantitative Bestimmung von Zucker und Stärkemehl mittelst Kupfervitriols, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 72. S. 106, ferner Bd. 106. S. 75. und C. Neubauer, Archiv d. Pharm. 2. Reihe, Bd. 72. S. 278.

\*\*\*) In Betreff der bei dieser Reaction aus dem Zucker entstehenden Producte (Gummisäure und Gummi) vergl. Reichardt (Annal. d. Chem. u. Pharm. 127. 197).

1. Bestimmung des Traubenzuckers, sofern derselbe in reiner oder fast reiner wässeriger Lösung enthalten ist.

#### Erste Methode.

##### Erfordernisse.

a. *Kupferlösung.* Man löst genau 34,639 Grm. reinen krystallisirten, durch Zerreiben und Pressen von anhängender Feuchtigkeit völlig befreiten Kupfervitriol in etwa 200 CC. Wasser. Man löst ferner in einem anderen Gefässe 173 Grm. völlig reines krystallisirtes weinsteinsaures Natron-Kali in 480 CC. reiner Aetznatronlauge von 1,14 specif. Gewicht. Nun giesst man die erste Lösung nach und nach zu der zweiten und verdünnt die tief blaue, klare Flüssigkeit genau auf 1000 CC. Je 10 CC. dieser Lösung enthalten 0,34639 Grm. Kupfervitriol und entsprechen genau 0,050 Grm. wasserfreiem Traubenzucker. — Die Lösung bewahre man an einem kühlen dunklen Orte in gut geschlossenen, ganz gefüllten Gefässen auf, denn durch Lichteinwirkung oder Anziehen von Kohlensäure wird sie so verändert, dass sie beim Erhitzen für sich schon Kupferoxydul ausscheidet. Zusatz neuer Alkalilauge verhindert dies jedoch. Bevor man die Lösung gebraucht, erhitze man 10 CC. mit 40 CC. Wasser, beziehungsweise verdünnter Natronlauge, einige Minuten lang zum Kochen. Nur wenn sie hierbei unverändert bleibt und ganz und gar kein Oxydul ausscheidet, darf sie angewendet werden.

b. *Zuckerlösung.* Dieselbe muss so verdünnt werden, dass sie nicht mehr als  $\frac{1}{2}$  Proc. Zucker enthält. Fände man daher bei einem ersten Versuche, dass die Concentration noch zu gross ist, so verdünnt man die Lösung mit einer bestimmten Menge Wasser und wiederholt den Versuch.

##### Ausführung.

Man bringt genau 10 CC. der Kupferlösung in eine kleine Kochflasche oder auch in eine Porzellanschale, fügt 40 CC. Wasser, beziehungsweise ganz verdünnte Natronlauge, zu, erhitzt zum gelinden Sieden und lässt nun aus einer in  $\frac{1}{10}$  CC. eingetheilten Bürette die Zuckerlösung langsam und portionenweise zufließen. Die Flüssigkeit erscheint nach Zusatz der ersten Tropfen durch das in der blauen Lösung suspendirte Oxydulhydrat und Oxydul grünlichbraun; je mehr man zusetzt, desto reichlicher und röther ist der Niederschlag und desto schneller setzt er sich ab. Sobald der Niederschlag hochroth erscheint, nimmt man die Lampe weg, lässt den Niederschlag sich ein wenig setzen und stellt die Koch-

flasche auf weisses Papier. Arbeitet man in einer Porzellanschale, so neigt man dieselbe. Man kann so leicht die geringste blaugrüne Färbung wahrnehmen. Will man ganz sicher gehen, so giesst man eine kleine Portion der klaren überstehenden Flüssigkeit in ein Proberöhrchen, setzt einen Tropfen Zuckerlösung zu und erhitzt. Schon bei der leisesten Spur noch unzersetzten Kupfersalzes bildet sich ein zuerst wolkenartig erscheinender, gelblichrother Niederschlag. Ist noch ein solcher entstanden, so gibt man die Probe wieder zum Ganzen und fährt mit dem Zusatze der Zuckerlösung fort, bis die Reduction vollendet ist. In der verbrauchten Zuckerlösung sind 0,050 Traubenzucker enthalten.

Ist der Versuch beendigt, so prüft man, ob der Punkt der eben vollendeten Reduction auch in der That völlig genau getroffen ist, ob also in der Lösung weder Kupfer noch Zucker oder ein braunes Zersetzungsproduct des letzteren vorhanden ist. Man filtrirt zu dem Ende eine Probe der noch ganz heissen Flüssigkeit ab. War der Punkt richtig getroffen, so muss das Filtrat farblos, nicht bräunlich sein, und Proben desselben müssen unverändert bleiben, sowohl wenn man sie mit einem Tropfen Probekupferlösung, als auch wenn man sie nach Zusatz von etwas weiterer Traubenzuckerlösung erhitzt, oder zu der angesäuerten Flüssigkeit Schwefelwasserstoff fügt. Eine Prüfung der angesäuerten Lösung mit Ferrocyankalium ist zur Entdeckung eines gelösten Kupferrestes minder empfindlich. Findet man, dass Kupferoxyd oder Zucker in wahrnehmbarem Ueberschuss vorhanden ist, so muss der Versuch wiederholt werden. In der Regel wird die erste Bestimmung nur ein annähernd richtiges Resultat liefern. Bei der zweiten fügt man alsdann die durch die erste bekannt gewordene Menge Zuckerlösung bis auf einen kleinen Rest zu und schreitet nun unter Zusatz von je zwei Tropfen vorsichtig weiter bis zum Ende.

Die Resultate fallen übereinstimmend aus und sind ganz befriedigend. Man beachte, dass die Kupferlösung immer stark alkalisch bleiben muss. Ist die Zuckerlösung sauer, so muss daher der Kupferlösung jedenfalls noch Natronlauge zugefügt werden.

#### Zweite Methode.

Dieselbe erfordert die nämlichen Lösungen wie die erste. Man bringt 20 CC. der Kupferlösung und 80 CC. Wasser, beziehungsweise ganz verdünnte Natronlauge (oder auch eine grössere Menge der in gleicher Weise verdünnten Kupferlösung), in eine Porzellanschale, fügt eine abgemessene Menge der verdünnten Zuckerlösung zu, doch nicht so viel, dass alles Kupferoxyd reducirt werden könnte, und erhitzt etwa 10 Minuten lang auf dem Wasserbade. Nach beendigter Reduction wäscht man das Kupferoxydul durch Decantation mit siedendem Wasser aus. Die abgegossenen

Flüs  
Filt  
100  
Berü  
in sa  
(§. 1  
Beha

oxyd  
Zust

ausg  
diese  
allmä  
bener

2. I

etc. S  
eigne  
Filt  
Har  
sind  
Ist j  
sigke  
ausg  
ein t  
ling  
zucke  
Verfa  
nann  
die a

her z  
man

\*  
oxydg  
\*\*  
ben O  
so ent  
letzte  
\*\*\*  
Fr

Flüssigkeiten filtrirt man durch ein bei 100°C. getrocknetes, gewogenes Filter, bringt zuletzt auch den Niederschlag darauf, trocknet ihn bei 100°C. und wägt ihn. Statt dieser Bestimmung kann man auch — unter Berücksichtigung des Seite 425 bezüglich des Titirens von Eisenoxydul in salzsäurehaltigen Flüssigkeiten Gesagten — die Schwarz'sche wählen (§. 119. 4. a.), oder das Oxydul bei Luftzutritt glühen und dann durch Behandlung mit rauchender Salpetersäure völlig in Oxyd überführen.

100 Thle. wasserfreier Traubenzucker entsprechen 220,5 Kupferoxyd\*), oder 198,2 Kupferoxydul\*\*), oder 155,55 Eisen (welches aus dem Zustande des Chlorids in den des Chlorürs übergeführt worden ist).

Bei Anwendung dieser Methode darf man nicht vergessen, dass das ausgeschiedene Kupferoxydul in der überstehenden Flüssigkeit, sobald dieselbe erkaltet — unter Zutritt des atmosphärischen Sauerstoffs — sich allmählich wieder zu Oxyd löst. Man darf daher von der oben angegebenen Art des Auswachsens nicht abweichen.

## 2. Modificationen der angegebenen Verfahrungsweisen und Ueberführung von Rohrzucker, Stärkemehl etc. in Traubenzucker.

a. Die in 1. angegebenen Methoden können auf Trauben-, Apfel- etc. Saft ohne Weiteres angewendet werden, nachdem man diesen in geeignetem Maasse verdünnt hat. — Dasselbe gilt von Bierwürze oder dem Filtrat von Branntweinmaische, wie endlich auch von diabetischem Harne. Die in den genannten Flüssigkeiten enthaltenen sonstigen Stoffe sind in der Regel ohne erheblichen Einfluss auf die Probekupferlösung. Ist jedoch ein solcher zu fürchten, so versetzt man die zu prüfende Flüssigkeit in einen Messkolben mit Bleiessig, bis die fremden Substanzen ausgefällt sind, fügt Wasser zu bis zur Marke, lässt absitzen, filtrirt durch ein trockenes Filter und verwendet die so gereinigte Flüssigkeit (Fehling). — Soll in gegohrenen Flüssigkeiten der Trauben- oder Fruchtzucker mit möglichster Genauigkeit bestimmt werden, so muss das letztere Verfahren jedenfalls eingehalten werden, um die darin enthaltene sogenannte Gährungszuckersäure (Glucinsäure\*\*\*) zu beseitigen, welche auf die alkalische Kupferoxydlösung reducirend wirken würde.

b. Pflanzensäfte, welche dunkel gefärbt sind und sich daher zur directen Anwendung nicht eignen, kann man auch klären, indem man eine abgemessene Menge eben zum Kochen erhitzt, dann einige

\*) Fehling (a. a. O.) erhielt bei den Resultaten, welche den höchsten Kupferoxydgehalt geliefert hatten, 219,4 Grm. Oxyd.

\*\*) Neubauer (a. a. O.) fand bei Versuchen mit Stärkemehl, dass 0,05 desselben 0,12 Kupferoxydul entsprechen. Da 90 Stärkemehl 100 Traubenzucker liefern, so entsprechen 0,05 Stärkemehl 0,0555 Traubenzucker. Somit wurden für 100 des letzteren, statt 198,2, 201,72 Kupferoxyd wirklich erhalten.

\*\*\*) Graham, Hofmann u. Redwood, Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1852. 801.

Tropfen Kalkmilch zusetzt, wodurch ein starker Niederschlag (von Albumin, Farbstoff, Kalksalzen etc.) zu entstehen pflegt. Man filtrirt durch Thierkohle, wäscht vollkommen aus und bringt das mit dem Waschwasser gemischte Filtrat auf ein bestimmtes Maass, meist auf das 10-, 15- oder 20fache des ursprünglichen (Neubauer).

c. Rohrzucker oder Rohrzucker enthaltende Pflanzensäfte (Zuckerrohr-, Runkelrüben-, Ahorn- etc. Saft) müssen zuvor in Traubenzucker enthaltende Flüssigkeiten übergeführt werden. Es geschieht dies durch andauerndes Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure entweder in offenen Gefässen oder (vergl. d.) in zugeschmolzenen Glasröhren. So bereitet man z. B. Runkelrübensaft vor, indem man 15 bis 20 CC. des nach b. geklärten Saftes mit 12 Tropfen verdünnter Schwefelsäure ( $1 \text{ SO}_3, \text{HO} + 5 \text{ Wasser}$ ) 1 bis 2 Stunden lang (am besten im Dampfbade) unter Erneuerung des verdunstenden Wassers\*) kocht, darauf die freie Säure durch eine verdünnte Lösung von kohlenurem Natron neutralisirt, das Ganze auf das 10fache oder 20fache Volumen des ursprünglichen verdünnt und dann zur Prüfung benutzt. — 100 Thle. Traubenzucker ( $\text{C}_{12} \text{H}_{12} \text{O}_{12}$ ) entsprechen 95 Thln. Rohrzucker ( $\text{C}_{12} \text{H}_{11} \text{O}_{11}$ ). 10 CC. der Kupferlösung werden also durch 0,0475 Grm. Rohrzucker zersetzt. — Man kann aber darüber nicht zweifelhaft sein, dass die so erhaltenen Resultate auf grosse Genauigkeit nicht Anspruch machen können, da bei der Einwirkung der verdünnten Säure in Siedhitze stets etwas des entstandenen Traubenzuckers zersetzt (caramelisirt) wird, wie schon die eintretende Färbung der Flüssigkeit lehrt.

d. Ebenso wie Rohrzucker muss auch Stärkemehl oder Dextrin oder müssen Stärkemehl oder Dextrin enthaltende Substanzen behandelt werden; doch ist bei solchen längere Einwirkung erforderlich, — die Gefahr, dass ein Theil des Stärkemehls nicht ganz in Traubenzucker übergeht, grösser, — die Bildung von Nebenproducten schwerer zu vermeiden, und somit die Genauigkeit der Resultate jedenfalls geringer. Am besten vollführt man bei diesen Kohlehydraten die Ueberführung in Zucker in zugeschmolzenen Röhren. Man bringt zu dem Behufe ungefähr 0,5 Grm. Stärkemehl oder Dextrin und 10 CC. Wasser (oder 10 CC. einer dextrinhaltigen Flüssigkeit, welche etwa 0,5 Grm. feste Substanz enthält) und 1,5 CC. einer stark verdünnten Schwefelsäure (160 Grm. Schwefelsäurehydrat im Liter enthaltend) in starke Glasröhren (man macht den Versuch zweckmässig gleich mit drei Röhren), schmelzt die Röhren zu und erhitzt sie in einem gesättigte Kochsalzlösung enthaltenden Bade, und zwar die erste Röhre drei, die anderen sechs Stunden lang. Nach dem Erkalten öffnet man die erste Röhre, verdünnt ihren Inhalt, nach Sättigung der freien Säure mit ein wenig Natronlauge, auf 100 CC. und schreitet dann zur Prüfung. —

\*) Verschliesst man den Kolben mit einem Kork, der ein stumpfwinklig gebogenes Glasrohr trägt, das in einen aufwärts gerichteten Kühlapparat führt, so fliesst das verdunstete Wasser von selbst zurück.

Mit einer der sechs Stunden lang erhitzten Röhren verfährt man alsdann gerade so. Stimmen die Versuche überein, so liegt darin der Beweis, dass schon in der ersten Röhre alles Stärkemehl oder Dextrin in Zucker übergeführt war, zeigt sich dagegen bei dem zweiten Versuche ein erhöhter Zuckergehalt, so erhitzt man die dritte Röhre nochmals drei Stunden und prüft dann auf gleiche Weise. Sie muss ein mit der zweiten Röhre übereinstimmendes Resultat liefern\*).

Auch durch einige Stunden fortgesetzte Digestion des in Kleister verwandelten Stärkemehls oder einer Dextrinlösung mit einer abgemessenen Menge Malzaufguss bei etwa 60° bis 70°C. lassen sich die genannten Kohlehydrate vollständig in Zucker überführen. Bestimmt man alsdann in einer gleichen Menge eben so lange erhitzten Malzaufgusses den darin schon vorhandenen Zucker, so ergibt die Differenz den aus der Stärke entstandenen.

100 Thle. Traubenzucker ( $C_{12}H_{12}O_{12}$ ) entsprechen 90 Thln. Stärkemehl oder Dextrin ( $C_{12}H_{10}O_{10}$ ), oder 10 CC. der Probekupferlösung entsprechen 0,045 Grm. Stärkemehl oder Dextrin.

e. Milchzucker reducirt die Probekupferlösung direct, aber in ganz anderem Verhältniss als Traubenzucker; denn während 1 Aeq. des letzteren 10 Aeq. Kupferoxyd reducirt, reducirt 1 Aeq. Milchzucker 7 bis 8 Aeq. Man muss daher den Milchzucker erst in Traubenzucker überführen, ehe man ihn der Kupferprobe unterwirft. Dieses Ziel ist bei Milchzucker weit leichter zu erreichen als bei Rohrzucker oder Stärkemehl; es genügt, den Milchzucker eine Stunde lang unter Zusatz von etwas Schwefelsäure zu kochen.

Zur Bestimmung des Milchzuckers in der Milch scheidet man in der Kochhitze das Casein durch etwas Essigsäure ab, klärt die colirten Molken mit ein wenig Eiweiss, filtrirt, kocht mit etwas Schwefelsäure, bringt durch Zusatz von Wasser auf das 10fache Volumen der Milch und prüft alsdann nach der obigen Angabe.

## B. Methode, welche auf der Zersetzung des Zuckers durch geistige Gährung beruht\*\*).

### §. 251.

1. Eine zuckerhaltige Flüssigkeit, mit Ferment oder Hefe der geeigneten Temperatur ausgesetzt, unterliegt der geistigen Gährung. Aus den

\*) Reischauer (Dingl. polyt. Journ. 165. 454.) führte in dieser Weise das Dextrin im Bierextract in Zucker über. Der Inhalt der 6 Stunden lang erhitzten Röhre zeigte dem der 3 Stunden lang erhitzten gegenüber Zunahme an Zucker im Verhältniss 6,47 : 6,80; der Inhalt der 9 Stunden lang erhitzten Röhre zeigte keine weitere Zunahme, sondern eine geringe Abnahme, er lieferte statt 6,80 jetzt 6,67.

\*\*\*) Vergl. Krocke, über die Bestimmung des Stärkemehlgehaltes in vegetabilischen Nahrungsmitteln, Annal. der Chem. und Pharm. Bd. 58, S. 212.

Elementen von 1 Aeq. wasserfreiem Traubenzucker bilden sich — so nahm man früher an — 2 Aeq. Alkohol und 4 Aeq. Kohlensäure ( $C_{12}H_{12}O_{12} = 2(C_4H_6O_2) + 4(CO_2)$ ).

48,89 Thle. Kohlensäure entsprechen nach dieser Annahme 100 Thln. wasserfreiem Traubenzucker. — Wir wissen jetzt, dass jene Annahme nicht richtig ist, weil bei der geistigen Gährung noch eine ganze Reihe anderer Producte aus den Elementen des Zuckers entstehen, namentlich — ausser den schon früher gekannten und in sehr geringen Mengen auftretenden (Amylalkohol, Butylalkohol etc.) — Glycerin, Bernsteinsäure, Cellulose und Fette\*).

Will man daher aus der Kohlensäuremenge, welche bei der geistigen Gährung auftritt, einen Schluss machen auf die Menge des zerlegten Zuckers, so kann dies nicht auf Grundlage einer Berechnung, sondern nur auf der praktischer Erfahrungen geschehen. Da aber die Menge der auftretenden einzelnen Zersetzungsproducte auf keinen Fall als eine sich stets gleichbleibende angenommen werden kann, so ergibt sich leicht, dass die auf Ermittlung der bei der Gährung auftretenden Kohlensäure gegründete Zuckerbestimmungsmethode auf volle Genauigkeit nicht Anspruch machen kann. — Nach den Mittheilungen Pasteur's (a. a. O.) zerlegen sich von 100 Thln. Zucker 94 bis 95 Thle. nach der oben angeführten Gleichung in Weingeist und Kohlensäure; die übrigen 4 bis 5 Thle. Zucker zerfallen in 3,2 bis 3,6 Glycerin, 0,6 bis 0,7 Bernsteinsäure, 0,6 bis 0,7 Kohlensäure und 1,2 bis 1,5 Cellulose, Fett und andere noch unbestimmte Producte. Man wird daher, wenn man für 47 Gewichtstheile bei der Gährung erhaltene Kohlensäure 100 Gewichtstheile wasserfreien Traubenzuckers in Rechnung bringt, nicht wesentlich von der Wahrheit abweichen.

2. Um die bei der Gährung entweichende Kohlensäure zu bestimmen, bedient man sich am besten des S. 367 abgebildeten Apparates unter Einschaltung eines Kaliapparates (siehe S. 691). — Will man die Kohlensäure aus dem Gewichtsverlust des Apparates bestimmen, so wähle man einen Kolben, der so eingerichtet ist wie *A* in Fig. 69 auf Seite 363. Den Kolben *B* ersetzt man, um ein Zurücksteigen zu verhüten, durch ein U-förmiges Rohr, welches mit Schwefelsäure getränkten Bimsstein enthält. Die Menge der Schwefelsäure muss so bemessen werden, dass die Biegung des Rohres durch die Flüssigkeit eben noch abgesperrt ist. Den äusseren Schenkel des U-förmigen Rohres verschliesst man mit einem Kork, in den ein an beiden Seiten offenes, ganz enges Glasröhrchen eingepasst ist.

3. Von der zuckerhaltigen Flüssigkeit nimmt man eine solche Menge, dass darin etwa 2 bis 3 Grm. wasserfreier Zucker enthalten sind. Nimmt man viel mehr, so dauert die Gährung allzulange, nimmt man viel weniger, so wird — wenigstens wenn man die Bestimmung der Kohlensäure aus

\*) Pasteur, Compt. rend. 48. 1149; — Journ. f. prakt. Chem.

dem  
we

Zuck  
sind

Wein  
gen  
spre  
säur  
grös  
ders  
Abr

gen  
lösu  
cons  
tritt  
meh  
Tag  
kolb  
aus,  
abs  
cken  
lens  
zu l

wer  
ang  
Was  
chen  
trirt  
felsa  
mus  
als  
6 bi

zu l  
in d  
gäh

dem Gewichtsverlust des Apparates ableitet — die Bestimmung ungenau, weil dann die Quantität der zu wägenden Kohlensäure zu gering ist.

4. Was die Concentration der Flüssigkeit betrifft, so enthalte die Zuckerlösung auf 1 Zucker etwa 4 bis 5 Wasser; verdünntere Lösungen sind daher durch Abdampfen im Wasserbade zu concentriren.

5. Man bringt die Zuckerlösung in den Kolben, setzt einige Tropfen Weinsteinsäurelösung und eine verhältnissmässig bedeutende und gewogene Menge ausgewaschener Hefe zu, z. B. 20 Grm. frische oder eine entsprechende Menge Presshefe. (Da die Hefe für sich auch etwas Kohlensäure zu entwickeln pflegt, so kann man zu gleicher Zeit eine abgewogene grössere Menge derselben in einen ähnlichen Apparat bringen, um die aus derselben entbundene Kohlensäure bestimmen und für jene 20 Grm. in Abrechnung bringen zu können.)

6. Nachdem der Apparat vollkommen hergerichtet und die Wägungen vorgenommen sind, stellt man ihn, beziehungsweise den die Zuckerlösung und Hefe enthaltenden Kolben, an einen Ort, an dem er ziemlich constant auf einer Temperatur von 25°C. erhalten wird. Die Gährung tritt bald ein, verläuft im Anfange rasch, verlangsamt sich aber später mehr und mehr. Wenn keine Gasblasen mehr austreten (nach 4 bis 5 Tagen), ist der Versuch beendigt. Man erwärmt alsdann den Gärungskolben auf 100°C., saugt die noch im Apparat befindliche Kohlensäure aus, lässt erkalten und wägt. Die Gewichtszunahme der Kohlensäureabsorptions-Apparate, beziehungsweise die Gewichtsabnahme des mit Trockenröhre versehenen Gährungsapparates, ist gleich der entwichenen Kohlensäure. Für je 47 Thle. sind der oben gegebenen Auseinandersetzung zu Folge 100 Thle. wasserfreier Traubenzucker in Rechnung zu bringen.

7. Sollen stärkemehlhaltige Substanzen auf diese Art untersucht werden, so führt man das Stärkemehl derselben nach der in §. 250. 2. d. angegebenen Weise in Traubenzucker über, dampft die Flüssigkeit im Wasserbade bis zur syrupartigen Consistenz ab, bringt sie in das Kölbchen A, setzt, zur Entfernung der freien Schwefelsäure, eine sehr concentrirte Lösung von neutralem weinsaurem Kali in der Menge zu, dass schwefelsaures und saures weinsteinsaures Kali entstehen (die Reaction auf Lackmus gibt hierbei einen ziemlich sicheren Anhaltspunkt), und unterwirft alsdann der Gährung. Von Mehllarten wendet man etwa 3, von Kartoffeln 6 bis 8 Grm. an.

8. Mit Hülfe der Gährungsmethode Traubenzucker neben Dextrin zu bestimmen, gelingt nicht, da Dextrin, neben Traubenzucker in Lösung, in den Gährungsprocess hineingezogen wird und theilweise ebenfalls vergäht\*).

\*) Reischauer, Dingl. polyt. Journ. 165. 458.

## II. Bestimmung der Gerbsäure.

Die Bestimmung der Gerbsäure in den Lohrinden und anderen Gerbematerialien wie auch in der käuflichen Gerbsäure kommt in den chemischen Laboratorien so häufig vor, dass eine Beschreibung der zu dem Ende brauchbaren Methoden hier ebenfalls eine Stelle finden mag. Ich wähle aus der sehr grossen Zahl von in Vorschlag gekommenen Methoden diejenigen aus, welche bei der kürzlich dahier vorgenommenen kritischen Prüfung\*) sich als die zuverlässigsten bewährt haben.

### A. Methode von Löwenthal.

#### §. 252.

Dieses Verfahren beruht auf der Oxydation der Gerbsäure durch eine Lösung von übermangansaurem Kali oder von Chlorkalk bei Anwesenheit einer grösseren Menge von Indigocarminlösung. Sorgt man für geeignete Verdünnung, so verlaufen die Oxydationen durchaus normal, und setzt man so viel Indigolösung zu, dass man zu deren Entfärbung etwa doppelt so viel Oxydationsmittel gebraucht als zur Oxydation der Gerbsäure, so kann man sicher sein, dass mit dem letzten Theilchen Indigo auch der letzte Antheil Gerbsäure oxydirt ist. Die Methode ist leicht und rasch ausführbar, gibt befriedigende Resultate und eignet sich daher sehr gut für den Praktiker. Mit Hülfe derselben lässt sich ebenso wie der Gehalt an Gerbsäure in gerbstoffhaltigen Substanzen so auch der Gehalt an Farbstoff in Cochenille, Kreuzbeeren etc. bestimmen.

#### Erfordernisse.

Zur Ausführung der Methode gebraucht man:

1. Eine Auflösung von reiner bei 100° C. getrockneter Gerbsäure, im Cubikcentimeter 0,001 Grm. enthaltend.
2. Eine ziemlich verdünnte Auflösung von reinstem Indigocarmin in Wasser (etwa 30 Grm. teigiger Indigocarmin auf 1 Liter Wasser).
3. Eine ziemlich verdünnte Auflösung von übermangansaurem Kali oder eine klare Chlorkalklösung\*\*).

\*) Vergl. die Abhandlung von Fr. Gauhe, Zeitschrift f. analyt. Chem. Jahrgang III, S. 122.

\*\*) Die Lösung des übermangansauren Kalis hat der Chlorkalklösung gegenüber den Vorzug weit grösserer Haltbarkeit, während sich das Ende der Reaction nach Löwenthal mit Chlorkalklösung noch genauer als mit übermangansaurem Kali treffen lässt. Die Chlorkalklösung muss jedenfalls gegen Lichteinwirkung geschützt aufbewahrt werden.

Man bestimmt nun zunächst die gegenseitigen Wirkungswerthe der Flüssigkeiten. Man bringt zu dem Ende 20 CC. der Indigolösung, 1000 CC. Wasser und 10 CC. Salzsäure (für Chlorkalk) oder verdünnte Schwefelsäure (für übermangansaures Kali) in ein Becherglas, stellt dieses in einen tiefen, recht weissen Porzellanteller und fügt unter fortwährendem Umrühren von der Oxydationsflüssigkeit zu, bis die letzte Spur von grünlichem Schimmer einer rein hellgelben Farbe Platz macht (bei Anwendung von übermangansaurem Kali zieht dieselbe ein wenig ins Rothe). Der Zusatz von 1000 oder mindestens von 500 CC. Wasser ist nothwendig, weil bei grösserer Concentration die Oxydation nicht normal verläuft, sondern um so mehr Oxydationsmittel gebraucht wird, je geringer die Wassermenge.

Man mischt jetzt Indigolösung, Säure und Wasser wie beim ersten Versuche, fügt 20 CC. der Gerbsäurelösung zu und dann unter Umrühren von der Oxydationsflüssigkeit bis zum Verschwinden der letzten grünen Nüancen. Zieht man von der im Ganzen verbrauchten Oxydationsflüssigkeit die Menge ab, welche der zugesetzten Indigolösung entspricht, so erhält man die 0,020 Grm. Gerbsäure entsprechende Menge.

Die Concentrationsverhältnisse der Flüssigkeiten wähle man so, dass die Indigolösung mit Chlorkalk- oder Chamäleonlösung etwa gleichwerthig ist, und dass man zu 20 CC. der obigen Gerbsäurelösung etwa 10 CC. Oxydationsmittel gebraucht, so dass 100 CC. Oxydationsflüssigkeit etwa 0,200 Grm. Gerbsäure entsprechen. — Hätten die Lösungen eine solche oder ähnliche Concentration noch nicht, so betrachte man die ersten Versuche nur als annähernde Bestimmungen, verdünne auf Grundlage derselben die Flüssigkeiten entsprechend und wiederhole dann die Versuche mit grosser Sorgfalt.

#### Ausführung.

Um nun einen Sumach, eine Lohrinde oder dergleichen auf Gerbsäuregehalt zu prüfen, verfährt man folgendermaassen:

Von Sumach nimmt man 5 Grm., kocht  $\frac{1}{2}$  bis  $\frac{3}{4}$  Stunden lang mit etwa  $\frac{3}{4}$  Liter Wasser, spült nach dem Erkalten Alles in einen Literkolben, füllt denselben bis zur Marke mit Wasser, schüttelt, lässt absitzen und nimmt dann zu jedem Versuche 30 CC. der geklärten Lösung mit der Pipette heraus. Man verdünnt sie mit 1000 CC. Wasser, fügt 10 CC. Säure und 20 CC. Indigolösung zu und setzt alsdann Oxydationsflüssigkeit zu wie oben.

Von Eichenrinde nimmt man 20 Grm. und verfährt im Uebrigen wie bei Sumach, von Catechu genügen 2 Grm., um daraus 1 Liter Flüssigkeit darzustellen.

Die höchst einfache Berechnung mag schliesslich durch ein Beispiel veranschaulicht werden.

100 CC. Chamäleonlösung sollen entsprechen 0,2 Grm. Gerbsäure, —  
20 CC. Indigolösung werden durch 19 CC. Chamäleonlösung entfärbt, —

5 Grm. Sumach sind ausgekocht und die Abkochung auf 1 Liter gebracht worden. 30 CC. der Sumachlösung sammt 20 CC. der Indigolösung haben erfordert 30 CC. Chamäleonlösung. Zieht man von dieser die 19 CC. ab, welche den 20 CC. Indigolösung entsprechen, so bleiben 11 übrig, welche die Gerbsäure oxydirt haben. Da nun 100 CC. 0,200 Grm. Gerbsäure entsprechen, so entsprechen die 11 CC. 0,022 Grm. Waren aber in den 30 CC. Sumachlösung 0,022 Grm., so waren in den 1000 CC. 0,7333 Grm., und enthalten 5 Grm. Sumach 0,7333, so enthalten 100 Grm. 14,666 Grm.

Die Methode gibt eher etwas zu hohe als zu niedere Resultate, weil die Oxydationsmittel auf die in den Auszügen neben Gerbsäure vorhandenen organischen Stoffe nicht ganz wirkungslos bleiben. Aus Gauhe's Versuchen (a. a. O.) ersieht man aber, dass es sich dabei nicht um mehr als um einige Zehntel-Procente handelt.

### B. Methode von K. Hammer\*).

#### §. 253.

Dieses Verfahren gibt bei genauem Arbeiten durchaus zuverlässige und genaue Resultate, ist einfach in der Ausführung und für wissenschaftliche wie technische Zwecke gleich geeignet.

a. Princip. Bestimmt man das specifische Gewicht einer auch andere gelöste Substanzen enthaltenden Gerbsäurelösung, entfernt dann den Gerbstoff allein und zwar so, dass hierbei die Flüssigkeit weder verdünnt, noch sonst irgend verändert wird, und bestimmt schliesslich das specifische Gewicht wieder, so muss die Abnahme des specifischen Gewichtes proportional sein dem vorhandenen Gehalte an Gerbsäure. Es bedarf alsdann nur einer genauen Tabelle, welche die Beziehungen zwischen dem Gehalte und dem specifischen Gewichte der Gerbstofflösungen von verschiedener Concentration erkennen lässt, um aus der gefundenen Differenz den Gerbstoffgehalt der Lösung sogleich zu ermitteln.

b. Erfordernisse. Zur Bestimmung des specifischen Gewichtes bedient man sich entweder eines Pyknometers (Seite 685 und 686) oder eines feinen Aräometers, welches entweder die specifischen Gewichte von 0 bis 1,0409 oder die diesen bei reinen Auflösungen von Gerbstoff in Wasser entsprechenden Gerbstoffgehalte (siehe die nebenstehende Tabelle) angibt.

Zur Entfernung des Gerbstoffs aus seinen Lösungen bedient man sich des Pulvers von thierischer Haut. Ein bis zum Gerben vorbereitetes Stück (Blösse) wird durch Auswaschen mit Wasser erschöpft, ausgespannt auf einem Brette, in gelinder Wärme getrocknet und mit Hilfe einer

\*) Journ. f. prakt. Chem. 81. 159.

rauhem Feile in grobes Pulver verwandelt. Das Pulver hebt man in wohlverschlossenem Gefäß zum Gebrauch auf. 4 Theile desselben genügen, um 1 Thl. Gerbstoff aus einer Flüssigkeit zu entfernen. Zum Gebrauche wird das Hautpulver nach dem annähernden Abwägen in Wasser eingeweicht und hierauf in einem leinenen Tuche zwischen den Händen gut ausgepresst, damit das anhängende Wasser die Lösung, mit welcher das Hautpulver in Berührung gebracht werden soll, nicht verdünnen kann. — Schüttelt man das so vorbereitete Hautpulver mit einer hinlänglich verdünnten Gerbstofflösung kurze Zeit, so ist aller Gerbstoff gefällt; eine längere Digestion ist somit, wenn auch nicht nachtheilig, so doch durchaus nicht nöthig.

Die Beziehung zwischen Gerbstoffgehalt und specifischem Gewichte ergibt sich aus folgender Tabelle:

Procente an Gerbstoff.	Specif. Gew. bei 15°C.	Procente an Gerbstoff.	Specif. Gew. bei 15°C.	Procente an Gerbstoff.	Specif. Gew. bei 15°C.
0,0	1,0000	1,7	1,0068	3,4	1,0136
0,1	1,0004	1,8	1,0072	3,5	1,0140
0,2	1,0008	1,9	1,0076	3,6	1,0144
0,3	1,0012	2,0	1,0080	3,7	1,0148
0,4	1,0016	2,1	1,0084	3,8	1,0152
0,5	1,0020	2,2	1,0088	3,9	1,0156
0,6	1,0024	2,3	1,0092	4,0	1,0160
0,7	1,0028	2,4	1,0096	4,1	1,0164
0,8	1,0032	2,5	1,0100	4,2	1,0168
0,9	1,0036	2,6	1,0104	4,3	1,0172
1,0	1,0040	2,7	1,0108	4,4	1,0176
1,1	1,0044	2,8	1,0112	4,5	1,0180
1,2	1,0048	2,9	1,0116	4,6	1,0184
1,3	1,0052	3,0	1,0120	4,7	1,0188
1,4	1,0056	3,1	1,0124	4,8	1,0192
1,5	1,0060	3,2	1,0128	4,9	1,0196
1,6	1,0064	3,3	1,0132	5,0	1,0201

c. Ausführung. Man sorgt zunächst, dass man den zu bestimmenden Gerbstoff in eine klare und nicht zu verdünnte Lösung bekommt. Rinden oder dergl. kocht man daher im zerkleinerten Zustande zunächst mit Wasser aus und erschöpft sie hierauf vollständig in einem Verdrängungsapparate, — eingetrocknete Pflanzensäfte reibt man mit Wasser in einer Reibschale ab, filtrirt durch Leinwand und wäscht den Rückstand

gut aus. Um die einzuhaltenden Verhältnisse näher zu bezeichnen, führe ich an, dass es in der Regel gelingt, 1 Theil Substanz (Eichenrinde, Sumach, Galläpfel, Catechu etc.) mit 10 bis 12 Theilen Wasser zu erschöpfen. Nimmt man daher 20 bis 30 Grm. Substanz in Arbeit, so erhält man 200 bis 350 Grm. Lösung; — dieselbe wird nun zunächst gewogen. Der einfacheren Rechnung halber bringt man zweckmässig das Gewicht der Flüssigkeit durch Zusatz von Wasser auf eine runde Zahl von Grammen, mischt alsdann die Lösung gleichförmig und bestimmt ihr spezifisches Gewicht mit Pyknometer oder Aräometer. Bei Anwendung des letzteren achte man darauf, dass der Cylinder trocken oder mit einem Theilchen der zu prüfenden Flüssigkeit ausgespült sei, — dass sich keine Luftbläschen an der Spindel befinden, und dass man beim Ablesen das Auge mit dem unteren Rande des Meniscus der Flüssigkeit in eine Ebene bringt.

Man wägt nunmehr in einem trockenen oder mit der gerbsäurehaltigen Flüssigkeit ausgespülten Kolben etwas mehr von derselben ab, als man braucht, um den Cylinder des Aräometers, beziehungsweise das Pyknometer, zu füllen, setzt die vierfache Menge des aus dem gefundenen spezifischen Gewichte für die abgewogene Flüssigkeitsmenge berechneten Gerbstoffs an Hautpulver zu, verschliesst den Kolben mit einem Korke und schüttelt einige Zeit hindurch tüchtig. Die Abwägungen der Haut und der damit auszufällenden Flüssigkeit brauchen nur annähernd zu sein. — Man filtrirt jetzt die vom Gerbstoff befreite Lösung durch ein leinenes Tuch geradezu in den Cylinder des Aräometers oder in das Pyknometer, und bestimmt wiederum das spezifische Gewicht.

War das Aräometer ein Gerbstoffprocent-Aräometer, so bezeichnet die Differenz der beiden Ablesungen unmittelbar den Gerbstoffgehalt der untersuchten Lösung; — gab dagegen das Aräometer das spezifische Gewicht an, oder bestimmte man dies mittelst eines Pyknometers, so addirt man zu der Differenz der spezifischen Gewichte die Zahl 1 und sucht für die so erhaltene Zahl den entsprechenden Procentgehalt an Gerbstoff in der Tabelle. — Kennt man aber so den Gehalt der Lösung an Gerbstoff in Procenten, so lässt sich auch sogleich der Gerbstoffgehalt der ihrem Gewichte nach bekannten Gesamtlösung, oder, was dasselbe ist, der Gerbsäuregehalt der untersuchten Menge der zu prüfenden Substanz durch die einfachste Berechnung finden.

d. Beispiel. Von 40 Grm. Eichenrinde wurden 500 Grm. Lösung erhalten. Bei 15° C. gab das Aräometer als scheinbaren Gerbsäuregehalt 1,7 Procent oder ein specif. Gewicht von 1,0068 an. Es wurden jetzt 200 Grm. der Flüssigkeit abgewogen und, entsprechend ihrem scheinbaren Gerbstoffgehalt von 1,7 Proc. oder 3,4 Grm., die vierfache Menge Hautpulver, also 13,6 Grm., nachdem solches eingeweicht und abgepresst war, zugesetzt. Nach der Filtration ergab das Aräometer einen scheinbaren Gerbsäuregehalt von 0,8 oder ein spezifisches Gewicht von 1,0032. — Die Differenz der beiden Bestimmungen 1,7 und 0,8 ist gleich 0,9. Also enthielt die Lösung 0,9 Proc. Gerbstoff. Enthielten aber 100 Grm. 0,9

Grm., so waren in den 500 Grm. 4,5 Grm. enthalten. Diese stammten her von 40 Grm. Eichenrinde, folglich betrug deren Gehalt in Procenten 11,25 Grm. — Zu gleichem Resultate gelangt man natürlicherweise, wenn man die Differenz der specifischen Gewichte zur Grundlage der Berechnung nimmt. Sie betrug 1,0068 — 1,0032, somit 0,0036. Addirt man hierzu 1, so erhält man 1,0036, entsprechend — siehe die Tabelle — 0,9 Proc.

## C. Methode von Persoz \*).

## §. 254.

Dieses Verfahren ist ausschliesslich dem industriellen Gebrauche angepasst, — es ist sehr einfach in der Ausführung, eignet sich namentlich zur gleichzeitigen Prüfung verschiedener Proben von Gerbmaterialeien, kann aber in Betreff der Genauigkeit höheren Ansprüchen nicht genügen. Es beruht auf der Ausfällung der Gerbsäure durch mit Salmiak versetzte Zinnchlorürlösung und Messung der so erzeugten Niederschläge.

Man gebraucht:

1. Eine Gerbsäurelösung, 10 Grm. reine Gerbsäure im Liter enthaltend.

2. Eine Auflösung von 8 Grm. krystallisirtem Zinnchlorür und 2 Grm. Chlorammonium in Wasser. Die Lösung wird durch Wasserzusatz auf 1 Liter gebracht.

3. Eine Anzahl gleichbeschaffener Stehcylinder, welche etwas mehr als 200 CC. fassen und vom Boden nach oben hin eine den Inhalt in Cubikcentimetern ausdrückende Eintheilung haben. In Ermangelung solcher kann man sich auch gewöhnlicher Stehcylinder bedienen, sofern dieselben gleichgestaltet sind.

Bei der Ausführung bringt man in jeden Cylinder 100 CC. der Zinnlösung, sodann in den ersten 100 CC. der nach obiger Angabe bereiteten Gerbsäurelösung, in den zweiten 100 CC. des wässerigen Auszuges eines Gerbmaterialeien, von dem 100 CC. 1 Grm. des zu untersuchenden Stoffes entsprechen. Nachdem der Inhalt der Cylinder geschüttelt worden, lässt man 10 bis 12 Stunden lang ruhig stehen, liest die Volumina der Niederschläge ab und berechnet aus ihrer Vergleichung den Procentgehalt des angewandten Stoffes an Gerbsäure.

Hat man z. B. mit der reinen Gerbsäurelösung 162 CC., mit einer nach obiger Art bereiteten Catechulösung 80 CC. Niederschlag erhalten, so lehrt der Ansatz

$$162 : 1 = 80 : x$$

\*) *Traité de l'impression des tissus* T. I. p. 282.

dass der Catechuniederschlag 0,494 Grm. Gerbsäure entspricht. Er stammt aus 1 Grm. Catechu, 100 enthalten somit 49,4.

Ist man nicht im Besitz graduirter Cylinder, so bezeichnet man die Höhe der Niederschläge durch Marken, welche man auf aussen angeklebte Papierstreifen anbringt, und ermittelt nach Entleerung der Cylinder ihren Gehalt bis zu den Marken mittelst einer Bürette.

Gauhe (a. a. O.) rath wohl darauf zu achten, dass die Volumina der Niederschläge nicht zu sehr von einander abweichen. Man hat also nöthigenfalls entweder die Concentration der Auszüge der Gerbmaterien zu erhöhen oder der Probegerbsäure eine grössere Verdünnung zu geben. Selbstverständlich muss auch in solchen Fällen der Stand der Flüssigkeiten in den Cylindern ein gleicher sein.

Risler-Beunat\*) hat dasselbe Princip angewandt, um den Gerbstoff in Gerbmaterien gewichtsanalytisch zu bestimmen. Um diese Modification auszuführen, sammelt man den Niederschlag von gerbsaurem Zinnoxidul auf einem bei 100° C. getrockneten und gewogenen Filter, wäscht aus, trocknet bei 100° C., wägt, glüht, oxydirt den Niederschlag mit salpetersaurem Ammon, wägt das erhaltene Zinnoxid, berechnet daraus die entsprechende Menge Zinnoxidul, zieht letztere von dem Gewicht des gerbsauren Zinnoxiduls ab und findet aus der Differenz die Gerbsäure.

Die Resultate sind befriedigend. Diese gewichtsanalytische Methode eignet sich, weil sie keine Vorbereitungen erfordert, namentlich dann, wenn man einmal eine oder wenige Gerbstoffbestimmungen auszuführen hat.

\*) Zeitschrift f. analyt. Chem. 2. 287.

geste  
Besta  
einze

\*  
men  
Wiss  
bung  
Einä  
im T  
H. B  
verlo  
gröss  
ohne  
zur  
von  
der  
stanz  
Gaz.  
Bary  
(An  
Subs  
enth  
befeu  
einm  
Spec  
in d  
Men  
Cent  
von  
Chen  
Jahr

### III. Analyse der Pflanzenaschen\*).

#### §. 255.

Seitdem durch die Ergebnisse der Agriculturchemie der Satz festgestellt wurde, dass zur Entwicklung jeder Pflanze gewisse unorganische Bestandtheile erfordert werden, ist ein Streben rege geworden, die für die einzelnen Gewächse — namentlich die Culturpflanzen, und ferner die Un-

\*) Da die Analyse der Aschen thierischer Substanzen nicht so häufig vorgenommen zu werden pflegt, als die der Pflanzenaschen, indem sie fast nur Zwecken der Wissenschaft, weniger solchen der Praxis dient, habe ich die ausführliche Beschreibung derselben im Texte weggelassen. Ich bemerke nur kurz, dass man zu ihrer Einäscherung und Analyse sich derselben Verfahrungsweisen bedienen kann, welche im Texte angegeben sind. — Die Substanzen, welche schmelzen, erhitzt man, nach H. Rose, erst in einer Platinschale unter Umrühren, bis sie ihren flüssigen Zustand verloren haben und die organische Materie der Hauptsache nach zerstört ist. Der grösstentheils verkohlte Rückstand wird dann in einen Platintiegel oder auch jetzt ohne Nachtheil in einen Thontiegel gebracht und mit gut aufgelegtem Deckel bis zur dunklen Rothgluth erhitzt. Die so erhaltene Kohle verbrennt man mit Hülfe von Platinschwamm. — Auch die im Text beschriebene Strecker'sche Methode der Einäscherung unter Zusatz von Baryt eignet sich sehr gut für thierische Substanzen. — Ganz besonders gut gelingt aber die Einäscherung nach Slater (Chem. Gaz. 1855. 53), wenn man die Substanz mit reinem trockenem und fein pulverisirtem Baryumhyperoxyd mischt und glüht. — Strecker macht in seiner Abhandlung (Annal. d. Chem. u. Pharm., 73. 370) darauf aufmerksam, dass die Asche thierischer Substanzen in manchen Fällen nicht unbedeutende Mengen von cyansauren Salzen enthält. Man zerstört dieselben am einfachsten, indem man die Aschen mit Wasser befeuchtet und hierauf allmählich zum Glühen erhitzt. In der Regel genügt ein einmaliges Befechten zur Verwandlung der cyansauren Salze in kohlen-saure. — Specielle Angaben über die Analyse der Asche thierischer Substanzen finden sich in der Abhandlung von F. Verdeil, über die Analyse der Asche des Blutes des Menschen und mehrerer Thiere (Annal. d. Chem. u. Pharm., 69. 89; — Pharmac. Centralbl. 1849, 198; — Liebig und Kopp, Jahresber. 1849, 598), — sowie in der von Fr. Keller „über die Asche der Fleischbrühe und des Fleisches“ (Annal. d. Chem. u. Pharm., 70. 91; — Pharmac. Centralbl. 1849, 581; — Liebig und Kopp, Jahresbericht 1849, 599).

kräuter, weil diese Rückschlüsse auf die im Boden enthaltenen Bestandtheile gestatten — nothwendigen unorganischen Bestandtheile kennen zu lernen. — Diesen Zweck suchte man durch die Analyse der Asche zu erreichen, welche durch Verbrennen der ganzen Pflanzen oder auch einzelner Theile derselben (z. B. der Samen) erhalten wurde. — Wenngleich es nun feststeht, dass auf diesem Wege völlig genaue Resultate nicht erhalten werden können, weil die Asche die Summe der in den Pflanzen enthaltenen unorganischen Bestandtheile nicht ganz richtig darstellt, so kennt man doch gegenwärtig, wenn man von einigen in dieser Hinsicht angestellten Versuchen absieht\*), noch kein besseres und keinesfalls ein für alle Pflanzenstoffe anwendbares und genügendes Mittel zur Erreichung des oben angeführten Zweckes. Es bleibt daher, wenigstens für die nächste Zukunft die Analyse der Pflanzenaschen immer noch eine sehr beachtenswerthe Aufgabe, und aller Wahrscheinlichkeit nach wird sie es immer bleiben, da ihre Ergebnisse, wenn auch nicht den Anforderungen der Physiologie, so doch denen der Landwirthschaft dauernd genügen werden.

Da nach den bisherigen Erfahrungen die Aschen der Gewächse nur eine beschränkte Anzahl von Säuren und Basen enthalten, so lassen sich zu ihrer Analyse allgemein anwendbare Verfahrungsweisen aufstellen, von denen ich, weil sie manche Besonderheiten darbieten und häufig angewandt werden, die mittheilen will, welche mir die einfachsten und besten scheinen. Dass ich mich dabei nicht auf eine ausführliche Kritik der sehr zahlreichen und wesentlich von einander abweichenden in Vorschlag gekommenen Methoden einlassen kann, ergibt sich aus dem Zwecke des Buches.

Die Stoffe, welche man allgemeiner verbreitet und in grösserer Menge in den Pflanzenaschen antrifft, sind folgende:

Basen:

Kali, Natron, Kalk, Eisenoxyd, Manganoxyduloxyd; —

Säuren oder sie vertretende Körper:

Kieselsäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Kohlensäure, Chlor.

\*) Caillat gibt an, es sei ihm gelungen, krautartigen Gewächsen (Klee, Lucerne, Esparsette) durch Behandlung mit verdünnter Salpetersäure die unorganischen Bestandtheile so vollständig zu entziehen, dass die leicht verbrennliche rückständige Masse auf 10 Grm. angewandten Vegetabils nur 18 bis 22 Milligr. aus Kieselsäure und Eisenoxyd bestehende Asche hinterlasse. Diese Behandlung liefere ausserdem eine grössere Menge von unorganischen Bestandtheilen, namentlich von Schwefelsäure, als man durch Einäscherung der Pflanze gewinnen könne. (Compt. rend. XXIX, 137; — Jahresber. von Liebig u. Kopp, 1849, 601.) — Rivot, Beudant u. Daguin (Compt. rend. 1853. 835; — Journ. f. prakt. Chem. 61. 135) schlagen Behandlung mit Kalilauge und Einleiten von Chlor vor, um die organischen Materien zu zerstören. Hier mögen auch die Versuche W. Knop's erwähnt werden, welcher die zur Pflanzenernährung erforderlichen Mineralsubstanzen dadurch zu ermitteln suchte, dass er Pflanzen in Lösungen von bekannten Gehalten vegetiren liess und den Gehalt der Lösungen nach beendigtem Versuche neuerdings feststellte.

Ausserdem findet man häufig Lithion, Rubidion, Strontian, Baryt, Kupferoxyd, Fluor, zuweilen Thonerde (z. B. in der Asche der Lycopodien in relativ grosser Menge), Jod, Brom, Cyanmetalle und cyansaure Salze (nur in der Asche sehr stickstoffhaltiger Körper), Borsäure, Schwefelmetalle, sowie Spuren von Zinkoxyd und auch wohl von anderen Oxyden schwerer Metalle. Von den hier genannten Stoffen sind die meisten unzweifelhaft bereits Bestandtheile der unzerstörten Vegetabilien gewesen, manche dagegen können als solche vorhanden gewesen, aber auch erst durch die Einäscherung entstanden sein, und gewisse endlich verdanken nur dem genannten Zerstörungsprocess ihre Entstehung. So können die schwefelsauren und ausnahmsweise selbst die kohlsauren Salze der Asche schon Bestandtheile der Pflanze gewesen sein, sie können aber auch erst durch Zerstörung von Salzen mit organischen Säuren und durch Verbrennen des in jeder Pflanze enthaltenen unoxydirten Schwefels entstanden sein, — so entstehen die Schwefelmetalle durch Einwirkung der Kohle auf schwefelsaure Salze bei mangelndem Luftzutritt, die Cyanmetalle durch Erhitzung stickstoffhaltiger Kohle mit kohlsauren Alkalien, die cyansauren Salze durch Oxydation der Cyanmetalle etc.

Die Mannigfaltigkeit dieser Bestandtheile und der Umstand, dass einige derselben in der Regel nur in sehr kleiner Menge zugegen sind, machen die Aufstellung allgemein passender Methoden zu einer nicht ganz leichten Aufgabe, zumal man Grund hat, danach zu streben, dass die Methoden mit der nothwendigen Genauigkeit den Vortheil verbinden, einigermaassen schnell zum Ziele zu führen. —

Ich spreche im Folgenden erstens von der Bereitung der zur Analyse zu verwendenden Asche, zweitens von der Analyse der Pflanzenaschen, drittens von der Darstellung der Resultate und viertens von der Berechnung der gefundenen Aschenbestandtheile auf die Pflanzen oder Pflanzentheile, denen sie angehört haben.

## I. Bereitung der Asche.

### §. 256.

Bei der Bereitung einer Asche sind folgende Bedingungen zu erfüllen:

- 1) die zu verbrennenden Pflanzen oder der zu verbrennende Pflanzentheil muss frei sein von allen anhängenden Verunreinigungen;
- 2) die Asche muss möglichst wenig unverbrannte Theile enthalten;
- 3) durch den Process des Einäscherns dürfen keine wesentlichen Bestandtheile verloren gehen.

Um die erste Bedingung zu erfüllen, hat man demnach die betreffenden Pflanzen oder Pflanzentheile sorgfältig auszusuchen und zu reinigen. Nicht immer gelingt es, anhängenden Sand oder Thon durch blosses Reiben und Bürsten zu entfernen; es ist dies namentlich bei kleinen

Samenkörnern der Fall. — H. Rose gibt zu deren Reinigung folgende Vorschrift. Man übergiesst sie in einem Becherglase mit einer nicht zu grossen Menge destillirten Wassers, rührt einige Augenblicke mit einem Glasstabe gut um, bringt sie dann auf ein weitlöcheriges Sieb, das den feinen Sand durchlaufen lässt, die Samenkörner aber zurückhält. Diese Operation wiederholt man einige Male, lässt aber dabei die Körner nie lange mit dem Wasser in Berührung, weil aus ihnen sonst auflösbare Salze könnten ausgezogen werden. Man bringt dann den Samen auf ein leinenes Tuch und reibt ihn zwischen demselben, wodurch auch der feine an den Körnern haftende Sand fortgenommen wird. Der so gereinigte Samen ist fast völlig frei von fremden Beimengungen. Man trocknet ihn, um ihn später einäschern zu können.

Zur Erfüllung der zweiten und dritten Bedingung hat man vornehmlich ins Auge zu fassen, dass die Einäscherung bei möglichst niedriger Temperatur (dunkler Rothglühhitze) und bei einem weder zu starken noch zu schwachen Luftzutritt vor sich gehe; denn ist der letztere zu stark, so werden leicht Theile der Asche fortgerissen, ist er zu gering, so dauert die Einäscherung zu lange, auch finden leicht Reductionsprocesses statt, — glüht man zu stark, so schmelzen nicht allein die Chlormetalle und Phosphate der Alkalien und erschweren, indem sie die Kohle umhüllen, deren Verbrennung ausserordentlich, sondern es verflüchtigen sich auch leicht Chlormetalle, und selbst Phosphorsäure kann verloren gehen, indem, wie Erdmann zuerst gezeigt hat, saure Phosphate der Alkalien, mit Kohle geglüht, unter Reduction und Verflüchtigung eines Theiles des Phosphors in neutrale Salze übergehen. — Während man nun durch die Methode der Einäscherung und nöthigenfalls durch Vermischung der einzuäschernden Substanz mit Baryt oder Kalk jedem Verlust an Chlormetallen und Phosphorsäure vorbeugen kann, gelingt dies nicht in Betreff der Kohlensäure. Niemals wird man daher durch die Bestimmung der letzteren irgend einen sicheren Rückschluss auf Bestandtheile des Vegetabilis machen können, indem sich nicht einmal der Satz als richtig erwies, dass kohlen-saure Salze in der Asche einer (kohlen-saure Salze nicht enthaltenden) Pflanze auf das Vorhandensein organischer-saurer Salze in dieser schliessen lassen; denn wie leicht können kohlen-saure Alkalien durch Einwirkung von salpetersauren auf Kohle entstehen; auch bilden sich, wie Strecker gezeigt hat, kohlen-saure Alkalien, wenn dreibasisch phosphorsaure mit einem grossen Ueberschuss von Zucker, beziehungsweise dessen Kohle, geglüht werden, während gleichzeitig pyrophosphorsaure Alkalien entstehen. Erwägt man dieses Factum und berücksichtigt man, dass umgekehrt pyrophosphorsaure Alkalien, mit kohlen-sauren stark geglüht, in dreibasisch phosphorsaure übergehen, so ergibt sich, dass das Auffinden dreibasischer oder zweibasischer phosphorsaurer Salze in einer Asche ebenfalls abhängig sein kann von der Art, nach welcher dieselbe bereitet worden ist. —

Am ungenauesten sind die Schlüsse, welche aus dem Schwefelsäure-

geha.  
äsch.  
entha  
zweit  
Eiwe  
lich  
gewis  
cesse  
Schw  
Schw  
Darst

später  
meist  
Subst  
verdr

Tiege  
ziehen  
in Oe  
rohr  
versch  
nen d

bei 10  
det n  
Subst  
zellan  
Platin  
Sobal  
Hitze  
Tage  
weder  
Kohle  
eine z  
— Su

\*)  
\*\*\*)  
\*\*\*)  
Fre

gehalt einer Asche gezogen werden können, selbst dann, wenn die Einäscherung unter Zusatz einer alkalischen Erde geschah. Die Pflanzen enthalten nämlich erstens Schwefelsäure in Form schwefelsaurer Salze, zweitens Schwefel in organischen Verbindungen, namentlich in den Eiweisskörpern. Aeschert man richtig ein, so wird man die ursprünglich vorhandenen schwefelsauren Salze zwar vollständig erhalten, aber gewiss in vielen Fällen vermehrt durch solche, welche erst bei dem Prozesse der Einäscherung entstanden sind. Niemals aber lässt sich aus dem Schwefelsäuregehalt der Asche auch nur ein annähernder Schluss auf den Schwefelgehalt der Pflanze ziehen\*).

Ich gehe jetzt zur Beschreibung der Methoden über, welche man zur Darstellung der Asche wählen kann.

### 1. Einäscherung in der Muffel.

Diese Art der Einäscherung, welche zuerst von Erdmann\*\*), später von Strecker\*\*\*) empfohlen worden und gegenwärtig in den meisten Laboratorien eingeführt ist, hat die früher übliche, wonach die Substanz in schief liegenden hessischen Tiegeln verkohlt wurde, fast ganz verdrängt.

Die Muffeln, welche ich anwende, sind von der Masse der hessischen Tiegel, 25 Cm. tief, 17 Cm. breit, 12 Cm. hoch. Die Maassangaben beziehen sich auf die Dimensionen im Lichten. Die Muffeln befinden sich in Oefen, in welchen sie von oben eingesetzt werden, haben kein Abzugsrohr und werden vorn durch einen mit Löchern versehenen Deckel lose verschlossen. Die so entstehende Luftcirculation genügt zu dem Verbrennen der verkohlten Substanz vollständig.

a. Man trocknet zunächst die einzuäschernde Substanz (etwa 100 Grm.) bei 100° oder 110° C. Saftige Wurzeln oder fleischige Früchte zerschneidet man zu dem Behufe und legt sie auf Glasplatten. Die getrocknete Substanz wägt man, bringt sie dann in einer flachen Platin- oder Porzellanschale (besser noch in einer flachen, gerade in die Muffel passenden Platin- oder Porzellankapsel) in die Muffel und erhitzt diese allmählich. Sobald keine brenzlichen Producte mehr entweichen, steigert man die Hitze ein wenig, aber nicht weiter als bis zu einer ganz gelinden, bei Tage nicht sichtbaren Rothglühhitze. Bei dieser Temperatur, bei welcher weder Kochsalz noch pyrophosphorsaures Natron schmilzt, verbrennt die Kohle unter schwacher Glüherscheinung, und es genügen 12 Stunden, um eine zur Analyse hinreichende Menge von kohlenfreier Asche zu erhalten. — Substanzen, welche sich zu dieser Art der Einäscherung nicht eignen,

\*) Vergl. Mayer, Annal. d. Chem. u. Pharm. 101. 136. u. 154.

\*\*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 54. 353.

\*\*\*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 74. 366.

Fresenius, quantitative Analyse.

verkohlt man zuerst in einem grossen bedeckten Platin- oder auch hessischen Tiegel bei gelinder Rothgluth und verbrennt dann die verkohlte Masse in der Muffel. Umrühren der in der Einäscherung begriffenen Substanz ist in der Regel unzweckmässig, weil sie dadurch an Lockerheit verliert. Bei dieser Methode der Einäscherung verflüchtigt sich, nach Strecker, kein Kochsalz.

Nach beendigter Verbrennung wägt man die erhaltene Asche, zerreibt und mischt sie und bringt sie zunächst in ein gut schliessendes Pulverglas.

b. Hat man mit Vegetabilien zu thun, deren Asche reich an Alkalisalzen, namentlich Chlormetallen, und daher leicht schmelzbar ist, so ist es in der Regel vorzuziehen, die Substanz in einem Tiegel bei möglichst niedriger Temperatur zu verkohlen, sie dann mit Wasser zu behandeln, bis die löslichen Salze der Hauptsache nach ausgezogen sind, den Rückstand zu trocknen und dann in der Muffel einzuäschern. Nachdem man die Asche des unlöslichen Theiles gewogen, verdünnt man die Lösung in der Art, dass man ebenso viele zehntel, halbe oder ganze Cubikcentimeter hat, als Milligramme Asche des unlöslichen Theiles, und nimmt später bei der Analyse zu den abgewogenen Mengen der letzteren die entsprechende Anzahl Cubikcentimeter der Lösung hinzu. Ich habe diesen Weg häufig mit entschiedenem Vortheil, zuerst bei Analyse der Asche der Wucherblume, einschlagen lassen\*). Die Gesammtmenge der Asche erfährt man, indem ein gemessener Theil der Lösung zur Trockne verdampft, gewogen, der Theil aufs Ganze berechnet und der Rückstand der Lösung dem Gewicht der Asche des unlöslichen Theiles zugezählt wird.

## 2. Einäscherung in der Schale, mit Hülfe künstlichen Luftzuges, nach F. Schulze\*\*).

Man verkohlt die bei 100° C. getrocknete, gewogene organische Substanz im Tiegel bei gelinder Rothglühhitze, bringt die Kohle in eine flache Platinschale, legt über dieselbe ein Dreieck von Platindraht und stellt auf dieses einen gewöhnlichen Lampencylinder (oder auch einen hinlänglich weiten Retortenhals; den Cylinder kann man auch in einen Retortenhalter einspannen und ihn so über der Schale befestigen). Unter die Schale braucht man nur eine einfache Weingeistlampe oder eine kleine Gaslampe zu stellen. Durch den verstärkten Luftzug, welchen der Cylinder veranlasst und welchen man dadurch reguliren kann, dass man einen längeren oder kürzeren anwendet und ihn niedriger oder höher stellt, gelingt die Einäscherung bei der angegebenen niederen Temperatur selbst

\*) Journ. f. prakt. Chem. 70. 85.

\*\*\*) Briefliche Mittheilung.

bei Getreidekörnern auf überraschende Weise\*). Nach vollendeter Einäscherung wägt man die Asche und verfährt wie in 1.

### 3. Einäscherung mit künstlichem Luftzug nach Hlasiwetz\*\*).

Diese Methode erfordert ein einer Tabackspfeife nachgebildetes Gefäss von Silber, Platin oder Porzellan. Es ist für schwer verbrennliche Kohle cylindrisch, 7 Zoll lang,  $1\frac{1}{2}$  Zoll weit, nach unten in eine Spitze ausgehend. Ein Siebboden von Platin mit 6 bis 8 kleinen Löchern verhindert, dass Kohle oder Asche herausfällt. Für leicht verbrennliche Kohlen gibt man dem Gefäss eine konische oder tiegelförmige Gestalt. Die Pfeife wird in den einen Tubus einer zweihalsigen Flasche luftdicht eingesetzt. Diese erste Woulff'sche Flasche ist nach üblicher Art mit einer zweiten und dritten und diese mit einem sehr grossen Aspirator (einem geräumigen Fasse) verbunden. Lässt man aus dem Hahn des letzteren Wasser ausfliessen, so dringt die Luft durch die Pfeife ein und streicht durch das Wasser, mit dem die zweite und dritte Flasche nicht ganz bis zur Hälfte gefüllt sind. Man verkohlt die gehörig zerkleinerte organische Substanz in einem Porzellantiegel mit aufgesetztem Deckel. Sobald die Gase aufhören zu brennen, wirft man die schwach glühende Kohle durch einen Trichteraufsatz in die Pfeife und lässt sofort Wasser in schwachem Strahl ausfliessen. Die Stellung des Hahnes ist so zu reguliren, dass das Verglühen regelmässig, aber bei nicht zu hoher Temperatur erfolgt. Von Zeit zu Zeit schürt man die Masse mit einem Platindraht zusammen. Man erhitzt die Asche schliesslich noch kurze Zeit in einer Platinschale, um die letzten Kohletheilchen zu verbrennen. In dem Wasser der Woulff'schen Flaschen finden sich Spuren feuerbeständiger Salze, namentlich Chlormetalle, ferner Kohlensäure und Ammoniak. Sind jene wägbar, so bestimmt man sie.

### 4. Einäscherung in der Muffel unter Zusatz von Baryt, nach Strecker (a. a. O.).

Die organische Substanz wird bei  $100^{\circ}\text{C}$ . getrocknet und in einer Porzellan- oder Platinschale über der Lampe schwach verkohlt. Die Kohle feuchtet man mit einer concentrirten Lösung von reinem Barythydrat an, und verwendet hierzu soviel, dass die nach dem Verbrennen bleibende Asche etwa die Hälfte ihres Gewichtes an Baryt enthält. Die angefeuchtete Kohle wird wieder getrocknet und bei möglichst niedriger Temperatur in der Muffel verbrannt. Die Asche schmilzt hierbei nicht

\*) F. Schulze bedient sich dieses Mittels auch bei der gewöhnlichen Filtereinäscherung, indem er den Tiegel mit dem Filter in die Schale stellt.

\*\*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 97. 244.

sie bleibt voluminös und locker, so dass eine vollständige Verbrennung der Kohle sich erreichen lässt. Der Rückstand muss noch einen ansehnlichen Ueberschuss von kohlen saurem Baryt enthalten. Ist dies nicht der Fall, so muss man einen Verlust von Schwefel oder Phosphor befürchten, und thut daher besser, eine neue Portion mit einem grösseren Zusatz von Baryt einzuäschern. Der eingeäscherte Rückstand wird nun fein gepulvert und innig gemischt.

#### 5. Einäscherung mit Hülfe von Platinschwamm, nach H. Rose.

Man verkohlt zunächst etwa 100 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz im Platin- oder Thontiegel bei dunkler Rothglühhitze, reibt die verkohlte Masse im Porzellanmörser fein, mischt sie mit 20 bis 30 Grm. Platinschwamm aufs Innigste, bringt das Gemenge portionenweise in eine flache dünne Platinschale und erhitzt über der Lampe mit doppeltem Luftzuge. Nach kurzer Zeit, noch ehe der Inhalt ins Glühen gekommen ist, fängt jedes Kohletheilchen an zu verglimmen, und die Oberfläche des schwarzen Gemenges überzieht sich mit einer grauen Schicht. Durch fleissiges, vorsichtiges Umrühren mit einem kleinen Platinspatel erneuert man die Oberfläche und befördert die Verbrennung. So lange noch unverbrannte Kohle in der Masse enthalten ist, findet ein Verglimmen statt; sobald sie aber vollständig verbrannt ist, hört jedes sichtbare Erglühen der Masse auf, auch wenn man dieselbe stärker erhitzt. Sind sämtliche Portionen eingeäschert, so mischt man gleichförmig, trocknet scharf und wägt. Zieht man das Gewicht des zugesetzten Platins ab, so erhält man das der Asche\*).

## II. Analyse der Asche.

### §. 257.

Nachdem ich im Vorhergehenden die vorzüglichsten Methoden zur Darstellung von Pflanzenaschen mitgetheilt habe, mache ich hier zunächst darauf aufmerksam, dass in bei Weitem den meisten Fällen die Methoden 1 und 2, wenn dieselben richtig ausgeführt werden, namentlich wenn man in geeigneten Fällen die Methode 1. b. einschlägt, vollkommen genügen.

Ich habe diesen Satz vorausgeschickt, um es zu rechtfertigen, dass ich im Folgenden nur von der Analyse reiner (baryt- und platinfreier) Asche rede. Kommt man in den Fall, die Einäscherungsmethode 4 oder 5 anzuwenden, so bedarf es nur geringer, leicht sich ergebender Modificationen der sogleich zu beschreibenden Methoden.

\*) Ueber das Einäschern unter Zusatz von Eisenoxyd vergl. Gräger (Jahresber. von Kopp und Will 1859, 693) und Al. Müller (Journ. f. prakt. Chem. 80. 118).

Nach ihren hauptsächlichsten Bestandtheilen kann man die Aschen in folgende Abtheilungen bringen:

a. Aschen mit vorwaltenden kohlen-sauren Alkalien und kohlen-sauren alkalischen Erden. — Eine solche Asche liefern z. B. die Hölzer, die kräuterartigen Gewächse etc.

b. Aschen mit vorwaltenden phosphorsauren Alkalien und phosphorsauren alkalischen Erden. — Hierher gehören fast alle Samenaschen.

c. Aschen mit vorwaltender Kieselsäure. — Eine solche geben die Halme der Gramineen, der Equisetaceen u. s. w.

Wenngleich es einleuchtend ist, dass diese Eintheilung nicht streng sein kann, und dass sich zahlreiche Uebergänge von einer Gruppe zur anderen finden werden, so muss sie doch beibehalten werden, wenn in die jetzt mitzutheilenden analytischen Methoden Klarheit kommen soll, denn der allgemeine Gang erleidet gewisse Modificationen, je nachdem eine Asche zur ersten, zweiten oder dritten Abtheilung gehört.

#### a. Qualitative Analyse.

Da man die Bestandtheile, welche die Aschen zu enthalten pflegen, bereits im Allgemeinen kennt, so wäre es überflüssig, von jeder Asche eine vollständige qualitative Analyse vorzunehmen. — Es sind nur einige wenige vorläufige Versuche, welche man zu machen hat, sowohl um über die Gegenwart oder Abwesenheit seltener vorkommender Bestandtheile, als auch namentlich um darüber ins Klare zu kommen, zu welcher der oben angeführten Abtheilungen man die Asche zu rechnen hat. — Diese Versuche sind folgende:

1. Man prüfe, ob die Asche durch Erwärmen mit concentrirter Salzsäure vollkommen aufschliessbar sei. — Braust eine Asche beim Uebergiessen mit der Säure stark, so kann man von der Aufschliessbarkeit im Voraus überzeugt sein. — In der Regel sind es nur die an Kieselsäure reichen Aschen der Halme der Gräser etc., welche nicht vollständig aufgeschlossen werden.

2. Versetzt man die salzsaure Lösung irgend einer Asche, nach Abscheidung der Kieselerde und nach Entfernung des grössten Theiles der freien Säure, mit essigsaurem Alkali, oder neutralisirt man sie mit Ammon und setzt alsdann freie Essigsäure hinzu, so scheidet sich fast bei allen Aschen ein gelblichweisser, gallertartiger Niederschlag — phosphorsaures Eisenoxyd — ab. Es ist nun nothwendig zu wissen, ob ausser der in diesem Niederschlage befindlichen Phosphorsäure noch eine weitere Menge in der Asche enthalten ist. Um diese Frage zu entscheiden, filtrirt man den nach angegebener Art erhaltenen Niederschlag ab, und setzt zum Filtrat Ammon im Ueberschuss. —

Entsteht hierdurch kein Niederschlag, oder ist ein sich abscheidender roth, besteht er also aus Eisenoxydhydrat, so enthält die Asche keine weitere Phosphorsäure, — entsteht aber ein weisser Niederschlag (phosphorsaurer Kalk und phosphorsaure Ammon-Magnesia), so ist es gewiss, dass die Asche mehr Phosphorsäure enthält, als das darin enthaltene Eisenoxyd zu binden vermag, und dass die Asche somit zur zweiten Abtheilung zu rechnen ist.

3. Man prüft auf Mangan, indem man ein Theilchen der Asche mit Soda mengt und auf Platinblech der äusseren Löthrohrflamme aussetzt (vergl. meine Anleit. zur qualit. Anal., 11. Aufl. S. 117).

4. Man prüft auf Lithion, Rubidion, Strontian, Baryt, Kupferoxyd, Thonerde, Jod, Brom, Fluor und die übrigen der zuweilen in sehr geringer Menge vorkommenden, oben genannten Substanzen, sofern man ein Interesse hat, Spuren derselben nachzuweisen (vergl. meine Anleit. zur qualit. Anal., 11. Aufl. S. 345).

#### b. Quantitative Analyse.

α. Aschen mit vorwaltenden kohlensauren Alkalien oder alkalischen Erden, in welchen alle Phosphorsäure an Eisenoxyd gebunden gedacht werden kann.

#### §. 258.

Sämmtliche Bestandtheile bestimmt man in zwei verschiedenen Portionen der Asche, welche wir A und B nennen wollen.

In B bestimmt man die Kohlensäure\*) und das Chlor,

„ A „ „ alle übrigen Bestandtheile.

#### A.

1. Bestimmung der Kieselerde, der Kohle und des Sandes.

Man übergiesst 4 bis 5 Grm. der Asche in einer Porzellanschale mit etwas Wasser und setzt nach und nach Salzsäure zu. Ist die Asche reich an kohlensauren Salzen, so bedeckt man die Schale mit einem umgekehrten Trichter, in dessen Rohr man einen kleinen Trichter einhängt. Durch letzteren setzt man die Säure zu. Auf diese Art kann jedem Verlust durch Verspritzen vorgebeugt werden. Sobald die Kohlensäure entwichen ist,

\*) Die Bestimmung derselben, wenn auch an und für sich ohne grosse Bedeutung (s. S. 848), ist nothwendig, um die Analyse zu vervollständigen und so eine gewisse Controle für deren Richtigkeit zu erlangen.

spritzt man die Trichter in die Schale ab. — Man erhitzt jetzt gelinde, bis man ausser den leicht zu erkennenden kohligen und sandigen Theilen (welche fast niemals ganz fehlen) keine unaufgeschlossene Asche mehr bemerkt, und verdampft im Wasserbade, zuletzt unter Umrühren und Zertheilung aller Klümpchen, zur Trockne.

Nach dem Erkalten befeuchtet man die trockne Masse mit concentrirter Salzsäure, erhitzt nach halbstündiger Einwirkung mit einer gehörigen Menge Wasser zum anfangenden Kochen und filtrirt die saure Flüssigkeit durch ein bei 100° C. getrocknetes und gewogenes Filter aus starkem Papier.

Auf dem Filter bleibt die Kieselerde, gemengt mit Kohle und Sand, wenn diese zugegen sind. — Man trocknet es nach vollkommenem Auswaschen sorgfältig und bringt die darin enthaltenen Substanzen in eine Platinschale, ohne das Filter dabei zu beschädigen. (Wenn das Pulver vollkommen trocken war, so gelingt dies sehr gut, und an dem Papier bleibt meistens nur so viel hängen, dass dasselbe von der Kohle gefärbt erscheint.) Das Pulver erhält man eine halbe Stunde lang mit reiner (kieselsäurefreier) verdünnter Natronlauge (oder auch mit einer concentrirten Lösung von kohlenurem Natron) im Sieden, wobei sich nach und nach alle Kieselsäure auflöst, ohne dass etwa zugegener Sand oder Kohle angegriffen werden. Man filtrirt nun durch das nämliche Filter, wäscht das Ungelöste gut aus und trocknet es mit dem Filter bei 100° C., bis kein Gewichtsverlust mehr stattfindet. Es wird, nach Abzug des Gewichts des Filters, als Kohle und Sand in Rechnung gebracht.

Das mit Salzsäure übersättigte Filtrat gibt, nach §. 140. II. a. behandelt, die Quantität der Kieselsäure.

## 2. Bestimmung aller übrigen Bestandtheile, ausgenommen Chlor und Kohlensäure.

Die von der Kieselerde, der Kohle und dem Sand abfiltrirte salzsaure Lösung sammt dem Waschwasser theilt man nach vorhergegangener inniger Mischung dem Volum oder Gewichte nach in drei, oder zweckmässiger in vier Theile, damit man, wenn eine Bestimmung misslingt, den letzten Theil zur Wiederholung derselben benutzen kann. — Am einfachsten geschieht die Theilung, indem man die Flüssigkeit in einen 200 CC. fassenden Messkolben filtrirt, denselben mit Hülfe des Waschwassers und zuletzt mit reinem Wasser bis an den Theilstrich anfüllt, schüttelt und nun mittelst einer Pipette dreimal je 50 CC. abmisst. Wir wollen die drei Portionen a., b. und c. nennen. In a. bestimmt man das phosphorsaure Eisenoxyd, etwa vorhandenes freies Eisenoxyd und die alkalischen Erden, ferner das Mangan, sofern welches zugegen, — in b. die Schwefelsäure, in c. die Alkalien.

a. *Bestimmung des phosphorsauren Eisenoxyds etc. und der alkalischen Erden.*

Man versetzt die Flüssigkeit mit Ammon, bis der entstehende Niederschlag nicht mehr verschwindet, fügt nun essigsaures Ammon und soviel freie Essigsäure hinzu, dass die Flüssigkeit deutlich sauer reagirt. — Der bleibende gelblichweisse Niederschlag, der sich bei gelindem Erwärmen am besten abscheidet, ist phosphorsaures Eisenoxyd. Er wird abfiltrirt, heiss ausgewaschen, geglüht, gewogen und als  $\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{PO}_5$  (vergl. S. 171) in Rechnung gebracht\*).

Das Filtrat sättigt man mit Ammon und bestimmt darin Kalk und Magnesia nach §. 154. 6. a. (32).

Entsteht jedoch durch Zusatz des Ammons ein Niederschlag von Eisenoxydhydrat, so muss dieses erst abfiltrirt und bestimmt werden, — und ist eine bestimmbare Menge Mangan allein oder neben Eisen zugegen, so hat man die mit Ammon gesättigte Flüssigkeit erst mit Schwefelammonium zu fällen, ehe man zur Bestimmung der alkalischen Erden schreitet. — Ist der Niederschlag des Schwefelmangans rein, so verfährt man damit nach §. 109. 2., — ist er eisenhaltig, nach §. 160.

b. *Bestimmung der Schwefelsäure.*

Man fällt die Flüssigkeit b. mit Chlorbaryum, und bestimmt den Niederschlag nach §. 132. 1.

c. *Bestimmung der Alkalien.*

Man versetzt die Flüssigkeit c. mit soviel Chlorbaryum, als zur Ausfällung der aus b. bekannten Schwefelsäure eben ausreicht, verdampft im Wasserbade den grössten Theil der freien Säure, fügt reine Kalkmilch in geringem Ueberschuss zu, erwärmt längere Zeit im Wasserbade und filtrirt. Man entfernt auf diese Weise alle Schwefelsäure, alle Phosphorsäure, alles Eisenoxyd und die Bittererde. Den Niederschlag wäscht man so lange aus, bis das zuletzt ablaufende Waschwasser Silbersolution nicht mehr trübt, fällt aus dem Filtrat den Kalküberschuss durch mit Ammon versetztes kohlen-saures Ammon, lässt absitzen, filtrirt, verdampft in einer Platinschale zur Trockne, glüht, fällt nochmals und wenn nöthig auch noch ein drittes Mal mit Ammon und kohlen-saurem Ammon (bis die Lösung des gelinde geglühten Rückstandes durch die genannten Reagentien

\*) Sollte der Niederschlag phosphorsaure Thonerde enthalten, oder seine Zusammensetzung irgend zweifelhaft sein, so ist er nach dem Wägen nach §. 135 näher zu untersuchen.

nicht mehr getrübt wird), verdampft, glüht gelinde, wägt die als Chlor-  
metalle zurückbleibenden Alkalien und trennt, wenn Natron neben Kali  
zugegen ist, beide nach §. 152.

NB. Ist die Menge der Asche gering, so kann man die von der  
Kieselsäure abfiltrirte Flüssigkeit auch nur in zwei Portionen theilen und  
Schwefelsäure und Alkalien in einer bestimmen. Man fällt alsdann zu-  
nächst die Schwefelsäure mit Chlorbaryum unter Vermeidung irgend be-  
deutenden Ueberschusses, dann verfährt man nach c.

#### B. Bestimmung der Kohlensäure und des Chlors.

Man behandelt eine zweite Portion der Asche zur Bestimmung der  
Kohlensäure nach Seite 364. bb. oder nach Seite 367. e. Den Inhalt des  
kleinen Kolbens, indem die Auflösung mit Hülfe verdünnter Salpetersäure  
bewerkstelligt worden ist, filtrirt man und fällt das Chlor mit Silberlösung  
nach §. 141. I. a.

NB. Sollte man sehr wenig Asche haben, so lassen sich alle Bestand-  
theile auch in einer Portion bestimmen. Man ermittelt dann erst die  
Kohlensäure, wie in B., filtrirt durch ein gewogenes Filter, bestimmt im  
Filtrat das Chlor, fällt den Silberüberschuss mit Salzsäure, vereinigt das  
Filtrat mit dem Inhalt des ersten Filters, indem man das Filter auf einer  
Glasplatte ausbreitet und den Inhalt abspritzt, und verfährt im Uebrigen  
wie in A. Kohle, Sand und Kieselsäure werden später wieder auf dem  
abgespritzten und mittlerweile getrockneten Filter gesammelt.

#### β. Durch Salzsäure aufschliessbare Aschen, in welchen ausser der an Eisenoxyd gebundenen Phosphorsäure noch weitere vorhanden ist.

#### §. 259.

Man nimmt zwei Portionen der Asche: eine grössere *A* und eine  
kleinere *B*. In *B* bestimmt man Kohlensäure und Chlor wie in §. 258,  
— in *A* alle übrigen Bestandtheile. Sollte man sehr wenig Asche haben,  
so bestimmt man alle Bestandtheile in einer Portion (s. §. 258 am Ende).

*A* behandelt man mit Salzsäure und scheidet Kieselsäure, Kohle und  
Sand ab wie in §. 258. Die salzsaure Lösung bringt man auf 300 CC.  
und theilt sie in zwei Theile *a* zu 100 CC. und *b* zu 200 CC.

In *a* bestimmt man zunächst die Schwefelsäure, indem man Chlor-  
baryum in möglichst geringem Ueberschusse zusetzt, sodann fügt man  
Eisenchloridlösung zu, bis die Flüssigkeit gelb erscheint, entfernt durch  
Abdampfen im Wasserbade den grössten Theil der freien Säure, verdünnt

und versetzt die erkaltete Flüssigkeit vorsichtig mit kohlensaurem Baryt in richtigem Ueberschusse (der Niederschlag muss hell röthlichbraun sein). Nach einer halben Stunde filtrirt man ab, entfernt aus dem Filtrate Kalk und Baryt durch kohlensaures und etwas oxalsaures Ammon, scheidet die Magnesia (sammt den letzten Spuren von Baryt) mit Oxalsäure nach §. 153. 4.  $\delta$ . (18) ab, bestimmt die Alkalien als Chlormetalle und trennt sie erforderlichen Falles nach §. 152. — Enthält die Lösung eine bestimm- bare Menge Mangan, so fällt man dies — nach Abscheidung der Phosphorsäure — zunächst durch Schwefelammonium.

*b* versetzt man mit Ammon im geringen Ueberschuss, dann mit Essigsäure, bis sich die erst niedergefallenen phosphorsauren alkalischen Erden wieder gelöst haben. Das phosphorsaure Eisenoxyd, welches ungelöst bleibt, wird abfiltrirt und wie in §. 258. 2. a. behandelt. Das Filtrat theilt man in zwei gleiche Theile  $\alpha$  und  $\beta$ , und bestimmt im einen ( $\alpha$ ) die Phosphorsäure und zwar am bequemsten als phosphorsaures Uranoxyd nach §. 134. c., im anderen ( $\beta$ ) Kalk und Magnesia nach §. 154. 6. b. (33). — Enthält die Asche eine bestimmbare Menge Mangan, so muss dies aus der Portion  $\beta$  entfernt werden, in welcher man Kalk und Magnesia bestimmen will, weil es sonst theils mit jenem, theils mit dieser niederfallen würde. Man behandelt daher die durch Essigsäure saure Flüssigkeit  $\beta$  (welche noch essigsäures Alkali enthält) zunächst mit Chlor, während man sie auf 50° bis 60° C. erhitzt, S. 462 (64).

Von der grossen Mannigfaltigkeit der Methoden, welche hier sonst noch eingeschlagen werden können, sei für die Behandlung der Flüssigkeit *b* nur noch folgende erwähnt. Nach Abscheidung des phosphorsauren Eisenoxyds fällt man aus der essigsäuren Lösung zunächst den Kalk durch oxalsaures Ammon (§. 103. 2. b.  $\beta$ ). Das Filtrat theilt man in zwei gleiche Theile und bestimmt in einem die Magnesia durch Zusatz von Ammon und phosphorsaurem Natron, im anderen die Phosphorsäure durch Zusatz von Ammon und mit Salmiak versetzter schwefelsaurer Magnesialösung.

Bei Anwesenheit einer bestimmbaren Menge Mangans ist diese Methode weniger zu empfehlen. Ist die Phosphorsäure in Form zweibasischer Salze zugegen gewesen, so geht man am sichersten, wenn man die zu ihrer Ermittlung bestimmte Flüssigkeit, sei es, dass man mit Uran- oder mit Magnesialösung fällen will, zuletzt im Platintiegel, verdampft und den Rückstand mit kohlensaurem Natron schmelzt, ehe man die Bestimmung vornimmt.

Gilt es nur die Bestimmung der Phosphorsäure auszuführen, so kann dies auch nach der von W. Mayer\*) angewandten Methode geschehen. Die nach §. 256. 4. bereitete Asche wird zunächst mit rauchender Salpeter-

\*) Annal. d. Chem. und Pharm. 101. 129; Jahresber. von Kopp u. Will, 1857, 582.

säure oder Königswasser zur Trockne verdampft (um vorhandene Schwefelmetalle zu oxydiren). Den Rückstand behandelt man mit verdünnter Salzsäure, filtrirt, versetzt mit Ammon, bis eine schwache Fällung entsteht, löst diese durch einige Tropfen Salzsäure wieder auf, fügt eine Mischung von Weinsteinssäure, schwefelsaurer Magnesia und Salmiak (in 1000 CC. Flüssigkeit 15 Grm. Weinsteinssäure, 6 Grm. wasserfreie schwefelsaure Magnesia und 16,5 Grm. Salmiak enthaltend) zu, fällt nach Zusatz von essigsaurem Natron mit oxalsaurem Ammon, entfernt einen etwaigen Barytgehalt durch schwefelsaures Ammon und fällt aus der baryt- und kalkfreien Flüssigkeit die Phosphorsäure durch Ammon als phosphorsaure Ammon-Magnesia. Das Eisenoxyd wird durch die Weinsteinssäure in Lösung erhalten, vergl. Seite 342. e. a.

γ. Durch Salzsäure nicht aufschliessbare Aschen.

§. 260.

Kohlensäure findet man in solchen Aschen selten, sollte sich welche finden, so wird sie nach §. 258 bestimmt. Letzteres gilt auch von Chlor. Was die Bestimmung der übrigen Bestandtheile betrifft, so muss derselben eine Aufschliessung vorhergehen. Es kann solche auf verschiedene Weise ausgeführt werden.

1. Man kann nämlich entweder, wie Will und ich es zuerst vorschlugen, die Asche mit reiner Natronlauge in einer Platin- oder Silber- schale zur Trockne verdampfen. (Hierdurch werden erfahrungsmässig die kieselsauren Verbindungen der Asche vollständig aufgeschlossen, nicht aber, oder nur höchst wenig, etwa beigemengter Sand. — Die Hitze darf zuletzt nicht so weit gesteigert werden, dass die Masse schmilzt.) — Man übergiesst den Rückstand alsdann mit verdünnter Salzsäure, dampft ein, behandelt wieder mit Salzsäure und verfährt mit dem unlöslichen Rückstande (Kieselerde, Kohle und Sand) wie oben in §. 258. A. 1., mit der Lösung wie oben in §. 258. A. 2., beziehungsweise §. 259. A. Dass in letzterer die Alkalien nicht bestimmt werden können, sondern dass dieselben in einer besonderen Portion der Asche, nachdem man solche durch Schmelzen mit Barythydrat oder durch Aufschliessen mit Fluorwasserstoff zersetzt hat, geschehen muss, ergibt sich von selbst.

2. Way und Ogston<sup>\*)</sup> mischen die Asche mit dem gleichen Gewichte salpetersauren Baryts und tragen sie portionenweise in einen grossen Platintiegel ein. Hierdurch wird die Asche durch Salzsäure leicht zersetzbar und, wenn sie kohlehaltig war, völlig weiss. Die Kieselsäure wird wie in §. 258. A. 1. abgeschieden, und der dabei etwa vorhandene

<sup>\*)</sup> Journ. of the Royal Agricult. Soc. of England, VIII, part 1; Jahresber. von Liebig und Kopp, 1849, 600.

und erforderlichenfalls zu bestimmende schwefelsaure Baryt in Rechnung gebracht. Von der salzsauren Lösung verwenden sie eine Portion zur Bestimmung der Alkalien (Verfahren wie in §. 258 A. 2. c.), den Rest fällen sie mit wenig überschüssiger Schwefelsäure aus (aus dem Gewichte des erhaltenen schwefelsauren Baryts berechnen sie, da die Quantität des angewandten salpetersauren Baryts bekannt war, die Menge des ihm etwa anhängenden schwefelsauren Kalkes), theilen das Filtrat in zwei Theile und bestimmen im einen phosphorsaures Eisenoxyd, Kalk und Magnesia (§. 259), im anderen die Phosphorsäure nach §. 134. d.  $\beta$ .

### III. Darstellung der Resultate.

#### §. 261.

Das Streben, die Aschen der Pflanzen im Interesse der Pflanzenphysiologie und Agricultur zu analysiren, gehört, wenn man von vereinzelt früheren Arbeiten absieht, der neueren und neuesten Zeit an. Die Fragen, welche durch die Analysen beantwortet werden sollen, sind der Hauptsache nach folgende:

1. Haben die Pflanzen gewisse Bestandtheile in gewisser Menge absolut nöthig? — und wenn dem so ist, welche?

2. Können manche dieser Bestandtheile durch andere vertreten werden?

Man sieht leicht ein, dass diese Fragen nur durch eine ausserordentlich grosse Anzahl von Analysen mit völliger Sicherheit beantwortet werden können, und dass daher viele berufen sind, zu ihrer Lösung beizutragen.

Unter diesen Umständen ist es von der grössten Wichtigkeit, dass die sämmtlichen Resultate auf übereinstimmende Weise dargestellt werden, so dass sie mit Leichtigkeit und ohne Umrechnung vergleichbar sind.

Da wir die Art, wie die Basen und Säuren in den Pflanzen verbunden gewesen sind, aus der Asche doch nicht mit Sicherheit ersehen können, und da die Aschen, wie bereits erwähnt, in Bezug auf die Basicität der Phosphate etc. je nach der Stärke des Glühens verschieden ausfallen, so ist es ohne allen Zweifel am rätlichsten, die gefundenen Gewichtsprocente der Basen und Säuren isolirt anzuführen. Nur in Bezug auf das Chlor ist zu erinnern, dass man es als Chlornatrium (und, wenn nicht genug Natron vorhanden, Chlorkalium) aufführen, die darin enthaltene Menge Natrium auf Natron berechnen und von der Gesamtsumme des Natrons abziehen muss. — Denn würde man dies nicht thun, so erhielte man jedesmal einen Ueberschuss bei der Analyse, indem man ja das in der Asche enthalten gewesene Chlornatrium nicht als Chlor und Natrium, sondern als Chlor und Natron aufführte. — Etwa vorhandenes Mangan ist als Oxyduloxyd anzuführen, da es als solches in der Asche enthalten ist. —

Gibt man die Resultate nur so, wie sie direct erhalten wurden, so ist das Resultat mit anderen Resultaten nicht vergleichbar, indem unter den

Bestan  
lich si  
sulta  
unwes  
wegst  
C  
an Ko  
aber d  
Pflanz  
Bestan  
V  
sultat  
sentlic  
Zusan  
letzter  
Grund  
dafür  
geföh

IV.

neten  
gener  
dann  
nen T  
gewin  
leicht  
körne  
enthi

aber  
Fälle  
Asche  
const  
gewin  
nicht  
Asche  
genat  
so ist

Bestandtheilen solche aufgeführt sind oder sein können, welche unwesentlich sind, namentlich Kohle und Sand. Will man also vergleichbare Resultate haben, so muss man dieselben frei machen von dem Einflusse dieser unwesentlichen Bestandtheile. Dies geschieht, indem man Kohle und Sand wegstreicht und die wesentlichen Bestandtheile auf 100 Theile berechnet.

Gilt es, eine Asche als solche zu charakterisiren, so muss ihr Gehalt an Kohlensäure als wesentlicher Bestandtheil betrachtet werden, — soll aber die Asche als Ausdruck der unorganischen Salze dienen, welche eine Pflanze dem Boden entzieht, so muss die Kohlensäure als unwesentlicher Bestandtheil in derselben Art wie Kohle und Sand wegfallen.

Will man daher allen Anforderungen genügen, so führt man die Resultate einer Aschenanalyse in zweierlei Weise auf, einmal mit den unwesentlichen Bestandtheilen, das andere Mal ohne die letzteren. Die erste Zusammenstellung lässt alsdann eine Beurtheilung der Genauigkeit, die letztere eine genaue Vergleichung zu. Bleibt aus dem oben angeführten Grunde die Kohlensäure aus der zweiten Darstellung weg, so gibt man dafür an, wie viel Kohlensäure zu 100 Theilen der kohlenstofffrei aufgeführten Asche gehörte.

#### IV. Berechnung der gefundenen Aschenbestandtheile auf die Pflanzen oder Pflanzentheile, denen sie angehört haben.

##### §. 262.

Man pflegte früher gewöhnlich in einer Portion der sorgfältig getrockneten vegetabilischen Substanz durch vorsichtiges Einäschern eines gewogenen kleineren Theiles die Gesammtmenge der Asche zu bestimmen und dann einen grösseren, weniger sorgfältig getrockneten und nicht gewogenen Theil zu verbrennen, um die zur Analyse nöthige Aschenmenge zu gewinnen. War diese analysirt, so ergab sich die Beziehung zur Pflanze leicht durch eine höchst einfache Rechnung. Es lieferten z. B. die Weizenkörner 3 Proc. Asche und diese enthielt 50 Proc. Phosphorsäure, also enthielten 100 Theile Weizenkörner 1,5 Phosphorsäure etc.

Man sieht auf den ersten Blick, dass diese Methode sehr bequem ist, aber es muss darauf aufmerksam gemacht werden, dass sie nicht in allen Fällen hinlänglich genaue Resultate liefert, da das Gesamtquantum der Asche, wie sich aus den in §. 256 angeführten Gründen ergibt, keine constante, sondern eine je nach Dauer, Stärke und Art des Glühens in gewissen Grenzen veränderliche Grösse ist. Weil man daher meistens nicht darauf rechnen kann, dass die bei der Gewichtsbestimmung der Asche erhaltene kleine Portion in ihrer Menge und Zusammensetzung genau übereinstimmt mit der zur Analyse dienenden grösseren Portion, so ist es jedenfalls vorzuziehen, die Gesammtmenge der zur Einäscherung

bestimmten Substanz einerseits und die Gesammtmenge der erhaltenen und zur Analyse bestimmten Asche andererseits zu wägen, wie ich dies schon oben angerathen habe.

Will man dies nicht, so lässt sich der vorliegende Zweck auch dadurch mit Genauigkeit erreichen, dass man zuerst eine grössere ungewogene Menge des Vegetabils einäschert, die Asche analysirt und so das relative Verhältniss ihrer Bestandtheile feststellt. Aeschert man dann auch eine kleinere, bei 100° C. getrocknete und gewogene Portion ein und bestimmt in der Asche einen von den Bestandtheilen, deren Menge durch die Art der Einäscherung gar keine Veränderung erleiden kann, z. B. den Kalk, so lässt sich alsdann, da man die Beziehung seiner Quantität zur Pflanze, wie zu den übrigen Aschenbestandtheilen kennt, auch das Verhältniss leicht berechnen, in dem die übrigen Aschenbestandtheile zur eingeäscherten Substanz stehen.

Verl  
nisch  
ist r  
Best  
dun,

Bod  
in I  
rator  
lass  
phy  
sch  
sich  
er a  
hall  
glei  
ver  
den  
Wie  
übe  
abn

die  
fors

siol

#### IV. Analyse der Bodenarten.

##### §. 263.

Die Fruchtbarkeit eines Bodens ist — abgesehen von klimatischen Verhältnissen — abhängig von seiner chemischen wie von seiner mechanischen und physikalischen Beschaffenheit. Die chemische Beschaffenheit ist nicht nur bedingt durch die Art und das gegenseitige Verhältniss der Bestandtheile, sondern auch durch den Löslichkeitszustand und die Bindungsweise derselben.

Soll daher eine Analyse Aufschluss über die Fruchtbarkeit eines Bodens geben, so muss sie alle obengenannten Punkte nach Möglichkeit in Betracht ziehen. Ich sage nach Möglichkeit, denn es gelingt im Laboratorium nicht, die Lösungsmittel ganz in derselben Weise einwirken zu lassen, in welcher sie in der Natur wirken; auch gestattet uns die chemisch-physikalische Untersuchung kaum, genügenden Aufschluss über die verschiedene Art der Bindung der Stoffe im Boden zu geben, welche letztere sich z. B. darin äussert, dass ein noch ganz uncultivirter Boden, obgleich er an und für sich die einer Pflanzenart nöthigen Stoffe enthält, doch deshalb noch nicht fähig ist, sie zu ernähren, während er andere Pflanzen von gleichem oder selbst grösserem stofflichen Bedürfniss schon zu ernähren vermag. Bindung der Stoffe ist somit der Widerstand, welchen der Boden der Abgabe gewisser Bestandtheile an die Pflanzen entgegengesetzt, ein Widerstand, der von manchen Pflanzen besiegt, von anderen dagegen nicht überwunden wird, und der erfahrungsmässig mit der Cultur des Bodens abnimmt\*).

In dem Folgenden werde ich dem Zwecke des Werkes entsprechend die mechanische und chemische Analyse genau erörtern, in Betreff der Erforschung der wichtigsten physikalischen Eigenschaften der Bodenarten aber

\*) Vergl. v. Liebig, die Chemie in ihrer Anwendung auf Agriculture und Physiologie, Bd. II. S. 65 ff.

auf die besten Quellen verweisen. Ausser meinen eigenen Erfahrungen und den älteren Arbeiten Anderer benutze ich dabei namentlich auch den „Entwurf zur Bodenanalyse von E. Wolff“\*).

### I. Wahl und Aufnahme des Bodens.

#### §. 264.

Als Ackerkrume kann die oberste Schicht eines Bodens bis zu einer Tiefe von 30 Centimeter betrachtet werden; als Untergrund die darunter liegende Schicht bis zu 60 Centimeter Tiefe. Soll Ackerkrume oder Untergrund von einer bestimmten Stelle genommen werden, so gräbt man ein viereckiges Loch von etwa 30 Centimeter Quadrat mit senkrechten Seitenwänden und möglichst horizontaler Bodenfläche, und nimmt sodann von der einen Seitenwand einen senkrechten überall gleich mächtigen Abstich als Probe. In ganz entsprechender Weise wäre eine Probe des Untergrundes zu nehmen. Soll die zu analysirende Erde den mittleren Durchschnitt eines Feldes repräsentiren, so nimmt man in gleicher Weise Proben von verschiedenen Stellen und mengt dieselben gleichmässig. — Die Proben lässt man vollkommen lufttrocken werden. Im Sommer wird dies erreicht, indem man die Erde in einem flachen Kasten auf einem Speicher stehen lässt, im Winter trocknet man die Erde langsam in einem Trockenschranke bei 30° bis 50° C.

Zu einer vollständigen Bodenanalyse sind etwa 10 Pfund Erde erforderlich.

### II. Mechanische Analyse.

#### §. 265.

1. Man wägt die ganze Menge der lufttrockenen Erde, liest zunächst etwa darin befindliche Gerölle und Steine aus, bürstet dieselben ab und wägt sie.

2. Man bringt die Erde jetzt auf ein Blechsieb mit 3 Millimeter weiten Löchern, befestigt dasselbe auf den zum Auffangen des Durchgeseihten bestimmten Siebboden und siebt, so lange etwas hindurchgeht. Zurückbleibende Knollen zerkleinert man in einer Reibschale unter mässigem Druck, am besten mittelst eines hölzernen Pistills, und siebt dann

\*) Entwurf zur Bodenanalyse von Prof. Dr. Emil Wolff, begutachtet von den Mitgliedern der bei der Wanderversammlung deutscher Agriculturchemiker im Mai 1863 ernannten Commission, den Herren Dr. Bretschneider, Dr. Grouven; Prof. Dr. Knop, Dr. Peters, Dr. Stohmann und Dr. Zöller. (Landwirthschaftl. Versuchs-Stationen, 1864, Bd. VI; Zeitschr. f. analyt. Chem. 3. S. 85.)

wiede  
net  
giess  
dense  
Zuletz  
Siebes  
ist Ki  
Gewic  
und C  
abgeb  
aus.  
abgesp  
eintro  
gleich  
Orte  
liegen  
versch  
M  
und zu  
Z  
her na  
Sieb n  
und da  
Sand  
nach d  
abschl  
L  
Schlän  
Grouv  
D  
der Op  
dicht  
ein we  
höhe b  
fassen  
annähe

5 ist e

\*)

\*\*) I

parat zu

1.

2.

3.

Fres

wiederum. Die abgeseibte Erde — von E. Wolff als Feinerde bezeichnet — wird wohl aufbewahrt. Man stellt das Sieb jetzt in eine Schale, giesst Wasser hinein, so dass der Inhalt des Siebes bedeckt ist, und wäscht denselben mit der Hand, bis aller Thon von den Steinchen entfernt ist. Zuletzt spült man letztere mit etwas Wasser ab, schüttet den Inhalt des Siebes in eine Schale, trocknet bei 100°C. und wägt. Das Gewogene ist Kies. Glüht man den zuvor ganz scharf getrockneten, so drückt die Gewichtsabnahme — vorausgesetzt, dass der Kies aus solchen Steinchen und Gebirgstrümmern besteht, welche beim Glühen keine Bestandtheile abgeben — die Menge der zum Kies gehörenden organischen Materien aus. Den Inhalt der Schale, in welcher die von dem Kies mit Wasser abgespülte Erde sich befindet, lässt man langsam, zuletzt bei 30 bis 50°C. eintrocknen, mischt die zurückbleibende Erde mit der trocken abgeseibten gleichförmig, lässt dieselbe einige Tage an einem dunst- und staubfreien Orte bei mittlerer Temperatur in möglichst dünner Schicht ausgebreitet liegen und bringt sie alsdann als lufttrockene Feinerde in gut zu verschliessende Gläser.

Man kennt jetzt das Verhältniss der Gerölle und Steine zum Kies und zur Feinerde.

Zur weiteren mechanischen Trennung der Feinerde wandte man früher nach Fr. Schulze's Vorschlag\*) ein nochmaliges Sieben durch ein Sieb mit 0,66 Millimeter weiten Löchern an, um zuletzt die erst trocken und dann mit Hülfe von Wasser von dem zurückbleibenden grandigen Sand getrennte Erde in dem Seite 775 beschriebenen Apparate und nach der dort beschriebenen Methode in Streusand, Staubsand und feinste abschlämmbare Theilchen zu zerlegen.

Leichter aber und in kürzester Zeit lässt sich der Zweck durch blosses Schlämmen mit Hülfe des in Fig. 183 (a. f. S.) dargestellten, von Grouven und E. Wolff empfohlenen Nöbel'schen Apparates\*\*) erreichen.

Der Wasserbehälter A hält reichlich 9 Liter; es werden zu Anfang der Operation 9 Liter Wasser in denselben gebracht. Der Hahn ist luftdicht mit einem Gummischlauch verbunden, welcher dadurch, dass man ein wenig Wasser ausfliessen lässt, mit solchem gefüllt wird. Die Druckhöhe *bc* beträgt 2 Fuss. Die vier Schlämmtrichter sind von Glas und fassen zusammen 4 Liter Wasser, die Volumina derselben verhalten sich annähernd wie

$$1 : 8 : 27 : 64 \text{ oder wie}$$

$$1^3 : 2^3 : 3^3 : 4^3.$$

5 ist ein Glasgefäss von reichlich 5 Liter Inhalt.

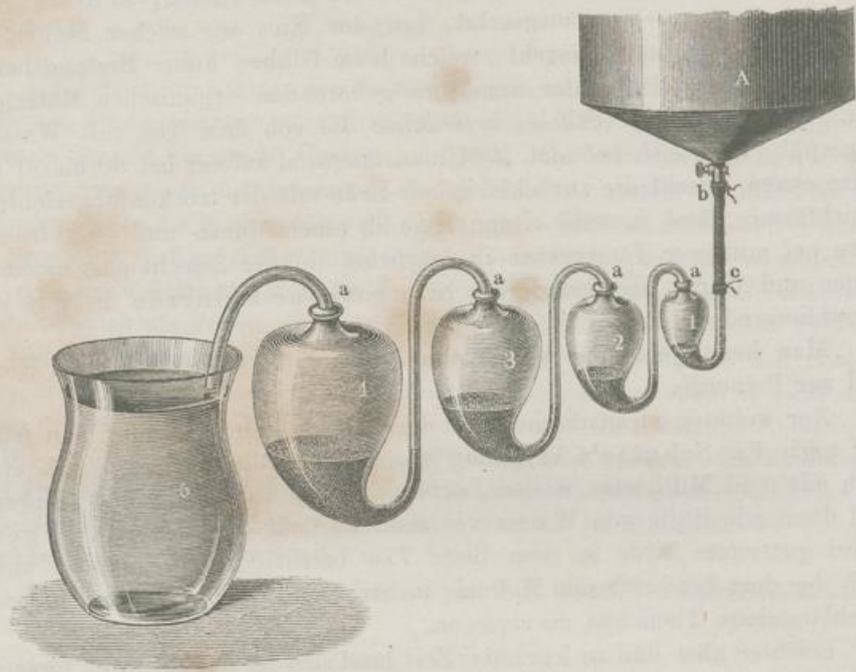
\*) Journ. f. prakt. Chem. 47. 241.

\*\*) Die Lühme'sche Handlung (W. J. Rohrbeck) in Berlin liefert den Apparat zu folgenden Preisen:

- |   |                |
|---|----------------|
| 1. die vier Schlämmtrichter, zusammen . . . . .               | 2 Thlr. 5 Sgr. |
| 2. dieselben mit polirtem Holzgestell . . . . .               | 5 " 5 "        |
| 3. dieselben mit lackirtem Nachflussgefäss mit Hahn . . . . . | 7 " 5 "        |

Von der nach obiger Art vorbereiteten Feinerde werden 30 Grm. abgewogen und einige Stunden lang, wenn nöthig unter gelindem Zerreiben mit einem Holzpistill, mit Wasser gekocht, damit alle Bröckchen sich vollständig zertheilen. Man lässt einige Minuten ruhig stehen, giesst die über dem Bodensatz befindliche trübe Flüssigkeit grösstentheils in den

Fig. 183.



Schlammtrichter 2, rührt den Rückstand auf und spült denselben mit möglichst wenig Wasser in den kleinsten Schlammtrichter 1. Man verbindet jetzt 1 luftdicht mit dem Gummischlauch, fügt den Apparat rasch zusammen und öffnet den Hahn des Wasserbehälters *A* so weit, dass in 20 Minuten, wie durch vorausgehende Versuche ermittelt werden muss, genau 9 Liter ausfliessen, ohne dass es nöthig wäre, den Hahn während der Operation auf- oder zuzudrehen.

Nach Ablauf der 20 Minuten schliesst man den Hahn. Es enthalten jetzt die vier Schlammtrichter zusammen 4 Liter Wasser, während in das Glas 5 Liter trübe Flüssigkeit abgeflossen sind. Man lässt die Erden in den Trichtern und im Gefässe 5 einige Stunden lang sich möglichst klar absetzen und spült dann — was sehr leicht durch Einblasen von Luft bei *a* bewirkt wird — die Absätze auf gewogene Filter. Da der Absatz in 5 sich häufig nicht klar abfiltriren lässt, so kann man denselben auch nach Abgiessen des überstehenden geklärten Wassers in eine Porzellanschale spülen und darin trocknen. Das Trocknen aller Absätze geschieht bei

125° C. Nach dem Wägen bestimmt man den Glühverlust\*) der einzelnen mechanisch getrennten Erdbestandtheile, welche folgendermaassen zu bezeichnen sind:

- Inhalt von 1 : kleine Gebirgstrümmer, Steinchen oder — nach Schulze — grandiger Sand.  
 " " 2: grober Sand.  
 " " 3: feiner Sand.  
 " " 4: thoniger Sand.  
 " " 5: feinste Theile (thonige Substanz).

Addirt man die so ermittelten Gemengtheile, so erhält man, wenn man sie auf Procente berechnet, nicht 100, sondern weniger; der Unterschied ist gleich der in der Feinerde enthaltenen Feuchtigkeit. Eine Controle des so gefundenen Resultats liefert die in §. 266. 1. vorzunehmende directe Feuchtigkeitsbestimmung.

Die Resultate der mechanischen Analyse stellt man zweckmässig also dar:

100 Thle. bei 125° C. getrockneter Feinerde enthalten (z. B.):

	feuerbeständige Substanzen.	verbrennliche oder flüchtige Substanzen.
7,51 { Grandigen Sand . . . . .	6,91	
{ Dazu gehörige organ. Substanzen etc. . . . .		0,60
30,96 { Groben Sand . . . . .	30,05	
{ Dazu gehörige organ. Substanzen etc. . . . .		0,91
32,71 { Feinen Sand . . . . .	31,61	
{ Dazu gehörige organ. Substanzen etc. . . . .		1,10
17,63 { Thonigen Sand . . . . .	16,77	
{ Dazu gehörige organ. Substanzen etc. . . . .		0,87
11,19 { Feinste Theile . . . . .	10,36	
{ Dazu gehörige organ. Substanzen etc. . . . .		0,82
100,00	95,70	4,30

- 7,16 Kies, zu 100 Thln. getrockneter Feinerde gehörend.  
 2,10 Steine, zu 100 " " " "  
 5,03 Feuchtigkeit, zu 100 Thln. getrockneter Feinerde gehörend (im lufttrockenen Zustande).

\*) Dieser Glühverlust kann nicht ohne Weiteres als durch Verbrennen von organischen Materien bedingt angeführt werden, da der bei 125° C. getrocknete Thon beim Glühen Wasser abgibt, Kalksand Kohlensäure verliert u. s. w. Entwichene Kohlensäure lässt sich dem Rückstande meist dadurch wieder ersetzen, dass man denselben mit einer Lösung von kohlensaurem Ammon befeuchtet, damit eintrocknet und dann sehr gelinde glüht.

## III. Chemische Analyse.

## §. 266.

Wenn man bei der chemischen Analyse den Boden als ein Ganzes behandeln und durch die Analyse nur ermitteln wollte, welche Mengen von Kali, Kalk, Phosphorsäure, Kieselsäure, Thonerde etc. überhaupt zugegen sind, so würde man zwar rasch zum Ziele kommen, aber die Resultate gestatteten gar keinen Schluss in Betreff des Löslichkeitszustandes, in welchem sich die einzelnen Bestandtheile befinden. — Wenn man dagegen einen Boden nach und nach mit verschiedenen Lösungsmitteln behandelt, z. B. erst mit reinem Wasser, dann mit Wasser, welches Kohlensäure und Ammonsalze enthält, ferner mit Essigsäure, mit kalter Salzsäure, mit kochender Salzsäure und endlich mit concentrirter Schwefelsäure, so erhält man zwar einen gewissen Aufschluss über die Löslichkeitsverhältnisse der Bodenbestandtheile, aber es nimmt alsdann auch die Analyse eine überaus complicirte Gestalt an und erfordert einen ausserordentlichen Aufwand an Arbeit und Zeit. Da nun noch hinzukommt, dass die Kraft des Bodens, einzelne Stoffe fester zu binden als andere, dem vollständigen Ausziehen der in einem bestimmten schwachen Lösungsmittel löslichen Stoffe entgegenwirkt, so musste nothwendig eine gewisse Unsicherheit eintreten bezüglich der Art, wie die chemische Analyse eines Bodens am besten vorzunehmen sei.

Das steht fest, dass Bodenanalysen nicht vergleichbar sind, wenn sie unter Anwendung ganz verschiedener Lösungsmittel ausgeführt werden, und dass sich somit die Chemiker — sollen anders Bodenanalysen überhaupt Nutzen gewähren — verständigen müssen, die Analysen unter Anwendung ganz bestimmter Lösungsmittel vorzunehmen. Leider sind aber unsere Erfahrungen noch nicht hinreichend, um die Frage mit Sicherheit zu entscheiden, bei welcher analytischen Behandlung die Ergebnisse der Analyse die praktisch brauchbarste Form annehmen, d. h. die Form, bei welcher sie, wenn man gleichzeitig die in Betreff desselben Bodens gemachten landwirthschaftlichen Erfahrungen ins Auge fasst, zu den klarsten und sichersten Schlussfolgerungen führen, und es sind daher selbstverständlich auch die Ansichten der Chemiker in Betreff der bei der Bodenanalyse zu verwendenden Lösungsmittel noch getheilt.

Ich werde im Folgenden die Behandlungsweisen in den Vordergrund stellen, bezüglich deren Alle oder fast Alle einig sind, und welche meines Erachtens in den meisten Fällen genügen werden; dann aber kurz angeben, in welcher Weise die Analysen durch Anwendung einer grösseren Zahl von Lösungsmitteln noch weiter ausgedehnt werden können.

M  
flacher  
oder I  
trockn  
den s  
Glasge  
2  
I  
Menge  
man c  
die g  
3  
M  
trockn  
mit 1  
chend  
dass f  
Salze  
weiter  
häufig  
von d  
1500  
musste  
verme  
salzsa  
Nach  
Filtrat  
im W  
wärme  
bringt  
a  
erde)  
\*)  
Feiner  
2. b. b  
dul vor  
das al

## 1. Bestimmung der Feuchtigkeit.

Man wägt 500 Grm. der lufttrockenen Feinerde zweckmässig in einem flachen Blechkästchen mit Deckel ab, trocknet sie bei 125°C. im Paraffin- oder Luftbade (§. 29), bestimmt die Gewichtsabnahme, wägt von der getrockneten Erde sofort 450 Grm. zur Darstellung der in 3. zu besprechenden salzsauren Lösung ab und hebt den Rest in einem fest verschlossenen Glasgefässe auf.

## 2. Bestimmung der Kohlensäure.

In Proben der bei 125°C. getrockneten Erde, welche je nach der Menge der Kohlensäure grösser oder kleiner zu nehmen sind, bestimmt man die Kohlensäure nach einer der in §. 139 beschriebenen Methoden; die genaueste ist die auf Seite 367 e. angegebene.

## 3. Bestimmung der in kalter Salzsäure löslichen Bestandtheile.

Man übergiesst die in 1. abgewogenen 450 Grm. bei 125°C. getrockneter Erde in einer geräumigen mit Glasstöpsel versehenen Flasche mit 1500 CC. concentrirter Salzsäure (von 1,15 specif. Gewicht, entsprechend 30 Proc. Chlorwasserstoff) unter Berücksichtigung des Umstandes, dass für je 2,2 Proc. Kohlensäure, welche der Boden in Form kohlensaurer Salze enthält (entsprechend 5 Grm. kohlensaurem Kalk), 50 CC. Salzsäure weiter genommen werden. Man lässt die Erde mit der Salzsäure unter häufigem Umschütteln 48 Stunden lang in Berührung und giesst sodann von der Flüssigkeit genau zwei Drittheile möglichst klar ab. Hatte man 1500 CC. Salzsäure genommen, so sind somit 1000 CC. abzugiesen; musste aber wegen Gehaltes an kohlensaurer Salzen die Salzsäuremenge vermehrt werden, so sind die  $\frac{2}{3}$  danach zu berechnen. Die abgegossene salzsaure Lösung entspricht 300 Grm. bei 125°C. getrocknetem Boden. Nach dem Verdünnen mit der gleichen Menge Wasser wird filtrirt, das Filtrat — zuletzt unter Zusatz von einigen Tropfen Salpetersäure — im Wasserbade zur Trockne verdampft. Nach dem Befeuchten und Erwärmen mit Salzsäure scheidet man die Kieselsäure ab (S. 371) und bringt das Filtrat auf 1000 CC. Von dieser Lösung dienen:

a. 200 CC. (entsprechend 60 Grm. bei 125°C. getrockneter Feinerde) zur Bestimmung von Eisenoxyd\*), Manganoxydul, Thon-

\*) Enthält die Erde Eisenoxydul, so muss man eine besondere Portion der Feinerde mit Salzsäure ausziehen und in der Lösung das Eisenoxydul nach §. 112. 2. b. bestimmen. Zieht man, nach Umrechnung auf gleiches Erdgewicht, das Oxydul von der oben in a. gefundenen Gesamtmenge des Eisens ab, so ergibt sich das als Oxyd vorhandene Eisen.

erde, Kalk und Magnesia. Man wendet hierzu eine der in §. 161 angegebenen Methoden, bei Anwesenheit von viel Eisenoxyd namentlich die in §. 161. 2. (112) beschriebene an. Man beachte dabei, dass durch essigsaures Natron mit dem Eisenoxyd und der Thonerde auch alle Phosphorsäure gefällt wird, und dass man somit von dem geglühten und gewogenen Niederschlage deren Gewicht abziehen muss, um die Summe des Eisenoxyds und der Thonerde zu erfahren.

b. 300 CC. (entsprechend 90 Grm. bei 125° C. getrockneter Feinerde) zur Bestimmung der Schwefelsäure und der Alkalien. Man fällt zu dem Ende zunächst die erste durch in geringem Ueberschuss zuzusetzenden Chlorbaryum. Zur Bestimmung der Alkalien entfernt man den grössten Theil der freien Säure durch Abdampfen, fällt dann mit reiner Kalkmilch und verfährt überhaupt nach Seite 689, letzter Absatz. Man kann auch zunächst durch Ammon, dann durch kohlenensaures und oxalsaures Ammon fällen und Magnesia und Alkalien schliesslich nach §. 153. (18) oder (21) trennen. Diese Methode setzt aber eine sorgfältige Prüfung der Oxalsäure und des oxalsauren Ammons voraus, welche sehr häufig kalihaltig sind und in Folge dessen nach dem Glühen einen alkalisch reagierenden Rückstand hinterlassen.

c. 300 Grm. zur Bestimmung der Phosphorsäure. Bei der grossen Menge von Eisenoxyd, welche sich in der Lösung zu finden pflegt, scheidet man die meist geringe Menge Phosphorsäure zweckmässig erst nach der Seite 345  $\gamma$ . angeführten Methode in Verbindung mit wenig Eisenoxyd und einem Theil der Thonerde ab und bestimmt sie alsdann in der salpetersauren Lösung des so erhaltenen Niederschlages nach Seite 333  $\beta$ .

Bei sehr humusreichen Bodenarten führt das beschriebene Verfahren nicht zum Ziele, indem die grosse Menge der in Lösung befindlichen organischen Materien die Fällung der Hydrate wie auch der Phosphate des Eisenoxyds und der Thonerde beeinträchtigen. Es lassen sich nun wohl durch Abdampfen und Glühen die organischen Materien beseitigen, dann aber gehen das Eisenoxyd und die Thonerde in den sehr unangenehmen Zustand ganz schwerlöslicher basischer Salze über. Man schlägt daher in einem solchen Falle zweckmässiger folgendes Verfahren ein:

1. 300 CC. der salzsauren Lösung dienen zur Bestimmung der Schwefelsäure und der Alkalien; wesentliche Abweichungen von dem oben in b. beschriebenen Verfahren sind dabei nicht erforderlich.

2. 500 CC. werden in einer Platinschale fast zur Trockne gebracht, dann mit reiner Kalilauge bis zum starken Vorwalten versetzt. Man bringt das Ganze unter Zusatz von etwas kohlensaurem Natron und Salpeter zur Trockne, glüht bis zur Zerstörung der organischen Substanzen, weicht mit Wasser auf, giesst die Lösung in einen Kolben ab, erwärmt das in Wasser Unlösliche — nachdem man es in ein Glas- oder Porzellangefäss gebracht hat — mit Salzsäure bis zur Lösung, vereinigt schliesslich die

Wasserlösung mit der salzsauren Lösung, bringt dieselbe auf 500 CC. und bestimmt nun in 200 CC. die in a. genannten Bestandtheile, in 300 CC. aber die Phosphorsäure nach den oben genannten Methoden.

4. Bestimmung der in kalter Salzsäure unlöslichen, durch concentrirte Schwefelsäure zersetzbaren Bodenbestandtheile\*).

Der in 3. beim Behandeln mit kalter Salzsäure unlöslich gebliebene Rückstand wird auf einem Filter gesammelt, bis zum Verschwinden der sauren Reaction ausgewaschen, mit dem Filter getrocknet, dann von demselben genommen. Das Filter verbrennt man, mischt die Asche mit dem Rückstand gleichmässig, bestimmt das Gewicht des Ganzen und wägt alsdann Proben von 8, von 10 und von 15 Grm. ab. Die Proben nimmt man am besten mittelst eines Teelöffels aus der Masse heraus. Man hat dabei stets zu beachten, dass ein Pulver wie das vorliegende durch Rütteln leicht ungleichförmig wird, indem der gröbere Theil mehr nach unten, der feinere mehr nach oben gelangt.

a. Die Probe von 8 Grm. glüht man bei Luftzutritt und wägt den Rückstand. Nach Berechnung vom Theil aufs Ganze erfährt man so die Gesammtmenge der in Salzsäure unlöslichen Mineralbestandtheile des Bodens.

b. Die Probe von 10 Grm. kocht man mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Natron unter Zusatz von etwas Natronlauge mehrmals aus. Im Filtrate bestimmt man die Kieselsäure (§. 140). Die hier gefundene kann solche sein, welche beim Behandeln der Erde mit Salzsäure aus zersetzbaren Silicaten hydratisch abgeschieden wurde, oder solche, welche dem Thon des Bodens als Hydrat beigemischt war (S. 778. f.).

\*) E. Wolff lässt der Behandlung mit Schwefelsäure eine Erschöpfung des Bodens mit kochender Salzsäure vorangehen. Da durch kochende Salzsäure durchschnittlich eine fünf- bis sechsmal grössere Menge von Alkalien und auch weit mehr Eisenoxyd und Thonerde gelöst wird, als durch die kalte Salzsäure, so genügen zur Darstellung dieser Lösung im Allgemeinen 150 Grm. des lufttrockenen Bodens. Diese werden in einem geräumigen Glaskolben mit 300 CC. concentrirter Salzsäure übergossen, die Flüssigkeit bis zum Kochen erhitzt und eine Stunde lang in mässiger Kochhitze gehalten, hierauf mit etwa einem gleichen Volumen heissen Wassers verdünnt und auf das Filter gegossen. Der Rückstand wird im Kolben dreimal mit Wasser ausgekocht, dann auf das Filter gebracht und hier noch weiter mit heissem Wasser vollständig ausgewaschen. Die Verwendung der nach Abscheidung der Kieselsäure bis auf 1000 CC. verdünnten Lösung zur Bestimmung der verschiedenen Stoffe kann auf gleiche Weise geschehen, wie bei der durch kalte Salzsäure bewirkten Lösung angegeben ist. Um jedoch für die Phosphorsäurebestimmung eine grössere Menge von Material zu gewinnen, kann man den in b. erhaltenen Ammoniakniederschlag, nach erfolgter Auflösung, der Flüssigkeit e. zusetzen. — Bei der Berechnung sind die durch kalte Salzsäure löslichen Bestandtheile von den in heisser Salzsäure gelösten abzuziehen. Die Differenzen bezeichnen die Quantitäten der einzelnen Bestandtheile, welche nicht durch kalte, wohl aber durch kochende Salzsäure ausziehbar sind.

c. Die Probe von 15 Grm. wird mit 75 Grm. concentrirter reiner Schwefelsäure übergossen und damit erwärmt, bis die überschüssige Säure beinahe verdampft ist und die Masse die Form eines trockenen Pulvers angenommen hat. Nach dem Anfeuchten mit concentrirter Salzsäure wird wiederholt mit Wasser ausgekocht und filtrirt. In der Flüssigkeit bestimmt man alsdann etwa in Lösung übergegangene Kieselsäure, Thonerde, Eisenoxyd, Kalk Magnesia und Alkalien nach den in 3. angegebenen Methoden.

Der bei der Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure erhaltene Rückstand wird getrocknet (nicht geglüht), unter Zufügen der Filterasche mit einer concentrirten Lösung von kohlen saurem Natron, welcher man etwas Natronlauge zugefügt hat, wiederholt ausgekocht und jedesmal heiss abfiltrirt. In der so erhaltenen Lösung bestimmt man die Kieselsäure (§. 140). Die hier erhaltene, nach Abzug der in 4. b. gefundenen, gehört dem Thon des Bodens an; denn es ist der Hauptsache nach der thonige Bestandtheil des Bodens, welcher der kalten Salzsäure widersteht, von Schwefelsäure aber zersetzt wird.

Der beim Auskochen mit Natronlauge und kohlen saurem Natron gebliebene Rückstand wird mit grosser Sorgfalt andauernd ausgewaschen, getrocknet, geglüht, gewogen. Nach Berechnung des Theils aufs Ganze stellt er die Summe der in Salzsäure unlöslichen und durch Schwefelsäure unzersetzbaren Bodenbestandtheile dar.

#### 5. Analyse der in kalter Salzsäure unlöslichen und durch Schwefelsäure unzersetzbaren Bodenbestandtheile.

Von dem in 4. c. erhaltenen unlöslichen Rückstande werden 4 bis 5 Grm. im Achatmörser aufs Feinste zerrieben und mit Wasser nach und nach vollständig abgeschlämmt. Die geschlämmte Masse wird getrocknet, schwach geglüht und gleichmässig gemengt. Etwa 3 Grm. schliesst man alsdann mit Fluorwasserstoff auf (S. 374 oder 375) und bestimmt dann die vorhandenen Basen. — Soll die Kieselsäure nicht bloss aus der Differenz, sondern direct bestimmt werden, so verfährt man mit dem Reste des geschlämmten Pulvers nach S. 372. *a*.

#### 6. Bestimmung der in schwächeren Lösungsmitteln löslichen Bestandtheile, als Ergänzung.

Da die in der Natur auf den Boden einwirkenden Lösungsmittel von weit schwächerer Art sind, als diejenigen, welche bei der bis jetzt besprochenen Art der Analyse angewandt worden sind, so fügt man zweckmässig der Angabe der in Salzsäure löslichen Bestandtheile als Ergänzung hinzu, ein wie grosser Theil derselben schon in reinem, in kohlen saurem und in Kohlensäure und Chlorammonium enthaltendem Wasser löslich ist.

a. Man übergiesse 500 Grm. der lufttrockenen Feinerde in einer Flasche mit soviel Wasser, dass dessen Menge — einschliesslich der im

lufttro  
tität.  
24 St  
genen  
bei 12  
mit ko  
steres  
Wasse  
nicht f  
b  
theile  
der lu  
hande  
2000 C  
säure  
häufig  
keit,  
mehrn  
etwas  
Trock  
in der  
vorhan  
felsäur  
diesem  
ihre B  
c.  
man d  
gleich  
forsch  
ren W  
hande  
7  
F  
säure,  
bereits  
Ulmin  
gnüger  
nische  
fügen  
Theile  
dender  
wachs

lufttrockenen Boden bereits enthaltenen, bei 125° C. entweichenden Quantität — 1500 CC. beträgt, schüttelt häufig und filtrirt nach dreimal 24 Stunden 750 CC. Flüssigkeit klar ab; das Filtrat wird in einer gewogenen Platinschale, zuletzt im Wasserbade, eingedampft, der Rückstand bei 125° C. getrocknet, gewogen, sodann geglüht und nach Behandlung mit kohlensaurem Ammon und schwachem Glühen wieder gewogen. Ersteres Gewicht gibt die Gesammtmenge der aus 250 Grm. Erde durch Wasser ausgezogenen Bestandtheile, letzteres deren unverbrennlichen und nicht flüchtigen Theil an.

b. Sollen die durch kohlensaures Wasser ausziehbaren Bestandtheile näher erforscht werden, so behandle man nach Wolff 2500 Grm. der lufttrockenen Feinerde unter Berücksichtigung der in ihr schon vorhandenen Feuchtigkeit mit 8000 CC. reinem Wasser und ausserdem mit 2000 CC. Wasser, welches vorher bei gewöhnlicher Temperatur mit Kohlensäure gesättigt worden ist. Man lässt in verschlossener Flasche unter häufigem Umschütteln 7 Tage lang stehen, giesst dann  $\frac{3}{4}$  der Flüssigkeit, also 7500 CC., von dem Bodensatze ab und filtrirt, wenn nöthig, mehrmals durch doppelte Filter. Das klare Filtrat wird unter Zusatz von etwas Salzsäure, zuletzt auch von einigen Tropfen Salpetersäure, zur Trockne eingedampft. Nach Abscheidung der Kieselsäure bestimmt man in der Flüssigkeit, ohne eine Theilung derselben vorzunehmen, die etwa vorhandenen Spuren von Eisenoxyd und Thonerde, den Kalk, die Schwefelsäure, die Magnesia, das Kali und Natron. Die Phosphorsäure ist in diesem Anzuge meist nur in so kleiner Menge vorhanden, dass man auf ihre Bestimmung verzichten muss.

c. Das in b. beschriebene Verfahren kann man auch anwenden, wenn man die Einwirkung Chlorammonium enthaltenden Wassers oder die gleichzeitige Einwirkung von Chlorammonium und Kohlensäure erforschen will. Wolff räth, dem Wasser, beziehungsweise dem kohlensauren Wasser, soviel Chlorammonium zuzusetzen, dass auf je 1000 CC. vorhandenes Wasser 0,5 Grm. Chlorammonium kommen.

#### 7. Bestimmung des in organischen Verbindungen enthaltenen Kohlenstoffs.

Der Kohlenstoff findet sich im Boden, ausser in Form von Kohlensäure, in organischen Substanzen und zwar grösstentheils in solchen, welche bereits durch Vermoderung und Verwesung in Humus (Ulmin, Humin, Ulmin-, Humin-, Geänsäure etc.) übergegangen sind. Man kann sich begnügen mit einer Ermittlung des Gesamtkohlenstoffs, welcher in organischen Materien enthalten ist, oder auch ergänzende Bestimmungen zufügen bezüglich des in einer Lösung von kohlensaurem Natron löslichen Theiles (Humussäuren), sowie des beim Kochen mit Kalilauge löslich werdenden Theiles (Humuskohle) und endlich der zuweilen vorkommenden wachsartigen und harzigen Substanzen.

a. Die Bestimmung des gesammten in organischen Verbindungen enthaltenen Kohlenstoffs kann ausgeführt werden durch Elementaranalyse (§. 191.) der bei 125° C. getrockneten Feinerde, wobei zu beachten, dass von der erhaltenen Kohlensäure die abzuziehen ist, welche sich in Form kohlensaurer Salze findet, — oder durch Oxydation des Kohlenstoffs mittelst Chromsäure nach dem Verfahren, welches S. 820 beschrieben und durch Abbildung des betreffenden Apparates erläutert ist. — Auf 1 Grm. organische Substanz (deren Menge sich aus dem Glühverlust schon einigermaassen beurtheilen lässt) nehme man 17 Grm. Chromsäure, 25 CC. concentrirte Schwefelsäure und etwa 14 CC. Wasser. Bei Anwesenheit kohlensaurer Salze erhitzt man die Erdprobe erst mit Wasser und etwas Schwefelsäure. Zur Absorption des Chlors, welches aus den Chlormetallen der Erde entsteht, schaltet man zwischen *c* und *f* (Fig. 180 S. 820) ein mit Eisendraht und Eisenpulver gefülltes Rohr ein. — Je 58 Thle. Kohlenstoff entsprechen nach Fr. Schulze im Durchschnitt 100 Thln. organischer Materie im Boden. Je 60 Thle. entsprechen 100 Thln. Humussubstanzen. Bestimmt man diese nach b. und c., so erfährt man die Menge der noch nicht in Humussubstanzen übergegangenen organischen Materien, indem man nach dem zuletzt angegebenen Verhältnisse berechnet, wie viel Kohlenstoff den vorhandenen Humussubstanzen entspricht, und für 58 Thle. des übrigbleibenden Kohlenstoffs 100 Thle. sonstige organische Materien in Rechnung bringt.

b. Bestimmung der Humussäuren\*) (Ulmin-, Humin-, Gëinsäure). Man digerirt 10 bis 100 Grm. der lufttrockenen Erde (je nachdem die qualitative Analyse viel oder wenig Humussäuren nachgewiesen hat) bei 80 bis 90° C. einige Stunden lang mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron und filtrirt alsdann. — Das Filtrat versetzt man mit Salzsäure bis zur beginnenden schwach sauren Reaction. — Hierdurch werden die Humussäuren in Gestalt brauner Flocken abgeschieden. — Man filtrirt sie auf einem gewogenen Filter ab, wäscht aus, bis das Waschwasser anfängt sich zu färben, trocknet und wägt sie. Alsdann verbrennt man sie, zieht die Asche (nach Subtraction der Filterasche) vom erst erhaltenen Gewicht ab und bringt die Differenz als Humussäuren in Rechnung.

c. Bestimmung der sogenannten Humuskohle (Ulmin und Humin). Man kocht eine der in b. genommenen Menge gleiche Quantität Erde mit Kalilauge in einer Porzellanschale einige Stunden lang unter Ersatz des verdampfenden Wassers, verdünnt, filtrirt\*\*) und wäscht aus. — Im Filtrat bestimmt man die Gesammtmenge der Humussäuren wie in b. — Die Differenz der in b. und c. erhaltenen Gewichte drückt die Quantität der Humussäure aus, welche beim Kochen mit Kali

\*) Betreffend die Bestimmung der organischen Bestandtheile vergleiche Otto in Sprengel's Bodenkunde S. 430 ff., sowie Fr. Schulze, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 47, S. 241 ff.

\*\*) Ist die Quantität der Humuskohle sehr bedeutend, so giesst man nur die Flüssigkeit durch das Filter, den Rückstand hingegen kocht man mit frischer Kalilauge und bringt erst dann Alles auf das Filter.

aus U  
in Re  
d  
Will  
(Heide  
genau  
im W  
aus, b  
Hälfte  
det si  
es mit  
verdan  
entfer  
und v  
erheb  
abgez  
Harz

zusta  
als A  
eines  
Besti

Meng

nur e  
Bode  
kalie  
in de  
ergän  
gehal  
benet  
Spitz  
Arbe  
über  
die I  
den,  
säure  
zerse  
tiona  
in A

aus Ulmin oder Humin gebildet wurde. Man pflegt sie als Humuskohle in Rechnung zu bringen\*).

d. *Bestimmung wachsartiger und harziger Substanzen.*  
Will man auch diese Substanzen, welche nur in manchen Bodenarten (Heideerde, Brucherde etc.) in bemerklicher Menge vorkommen, einer genaueren Bestimmung unterwerfen, so trocknet man 100 Grm. der Erde im Wasserbade, kocht sie zu wiederholten Malen mit starkem Alkohol aus, bringt die Filtrate in einen Kolben und destillirt den Weingeist zur Hälfte ab. — Man lässt jetzt erkalten. Etwa vorhandenes Wachs scheidet sich alsdann ab. Man sammelt es auf einem gewogenen Filter, wäscht es mit kaltem Weingeist aus und bestimmt sein Gewicht. — Das Filtrat verdampft man, zuletzt unter Zusatz von Wasser, bis aller Weingeist entfernt ist, wäscht das ausgeschiedene Harz mit Wasser aus, trocknet und wägt es. — (Sind die Quantitäten des Wachses und Harzes irgend erheblich, so muss deren Summe von dem Gewichte der Humussäuren abgezogen werden, da dieselben oben in Gemeinschaft mit Wachs und Harz gewogen wurden.)

#### 8. Bestimmung der stickstoffhaltigen Bestandtheile des Bodens.

Stickstoff kann sich im Boden in drei verschiedenen Verbindungszuständen befinden: als Salpetersäure (beziehungsweise salpetrige Säure), als Ammon und in organischen Verbindungen. Es genügt zur Kenntniss eines Bodens nicht, dessen gesammten Stickstoffgehalt zu ermitteln. Die Bestimmungen müssen sich auch auf den Verbindungszustand erstrecken.

##### a. *Bestimmung der Salpetersäure.*

Eine 1000 Grm. bei 125° C. getrockneter Feinerde entsprechende Menge lufttrockener Feinerde wird mit so viel Wasser übergossen, dass

\*) In dem auf S. 864 genannten Entwurf zur Bodenanalyse von E. Wolff ist nur eine ergänzende Bestimmung bezüglich der kohlenstoffhaltigen Bestandtheile des Bodens in Aussicht genommen, nämlich die Ermittlung des in Wasser und in Alkalien löslichen Humus, und es dürfte wohl keinem Zweifel unterliegen, dass diese in den meisten Fällen genügen wird. Fr. Schulze kocht zur Ausführung dieser ergänzenden Bestimmung 5 Grm. Erde mit 100 CC. einer (je nach dem Humusgehalte der Erde  $\frac{1}{10}$ - bis 1procentigen) Kalilösung, giesst das Gemisch auf ein unbenetztes Filter (statt des Papiers dient ausgeglühter feinkörniger Sand, womit die Spitze des Trichters angefüllt ist) und nimmt von dem Filtrate 1 oder 2 CC. in Arbeit. Die darin enthaltene Humusmenge wird bestimmt, indem man mit einer überschüssigen Menge übermangansauren Kalis in alkalischer Lösung kocht, wobei die Humussäuren schnell und vollständig zu Kohlensäure und Wasser oxydirt werden, und nach Ansäuern mit Schwefelsäure mittelst einer titrirten Lösung von Oxalsäure bestimmt, wieviel übermangansaures Kali noch unzersetzt geblieben, — das zersetzte hat zur Oxydation der Humussäuren gedient und ist deren Menge proportional. Eine ausführliche Beschreibung des angedeuteten Verfahrens hat Fr. Schulze in Aussicht gestellt.

die Gesamtmenge desselben einschliesslich der im Boden schon vorhandenen Feuchtigkeit 1500 CC. beträgt. Unter häufigem Umschütteln lässt man 48 Stunden lang stehen, filtrirt dann durch ein trockenes Filter 1000 CC. möglichst klar ab und concentrirt dieselben durch Eindampfen auf ein kleines Volumen. Man bringt in eine Messröhre, giesst Wasser zu, bis die Flüssigkeit 40 CC. beträgt, und bestimmt in je 20 CC. (entsprechend 333,33 Grm. bei 125° C. getrockneter Feinerde) die Menge der Salpetersäure. — Da in dem Wasserauszuge organische Materien enthalten sind, so müssen solche Methoden gewählt werden, bei denen jene nicht störend einwirken. Es empfiehlt sich hierzu von älteren Methoden die Seite 427 beschriebene Schlösing'sche, von neueren namentlich das Verfahren von Fr. Schulze\*).

Das letztere beruht auf folgendem neuen und eigenthümlichen Principe. Löst man Aluminium in Kalilauge, so bildet sich Thonerde-Kali unter Wasserstoffentwicklung. Die Menge des entwickelten Wasserstoffs entspricht der Menge des gelösten Aluminiums. Bringt man zu der Wasserstoff entwickelnden Mischung ein salpetersaures Salz, so erhält man weniger Wasserstoff, als man bei Abwesenheit desselben erhalten haben würde, denn ein Theil des nascirenden Wasserstoffs dient dazu, die Salpetersäure in Ammoniak überzuführen ( $\text{NO}_3 + 8\text{H} = \text{NH}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ ), und dieses Wasserstoffdeficit ist selbstredend proportional der in Ammoniak übergeführten Menge der Salpetersäure. Da nun letztere Umsetzung dann eine totale ist, wenn man den Process langsam verlaufen lässt, — da die Anwesenheit organischer Materien einen störenden Einfluss nicht ausübt, und eine kleine Menge Salpetersäure Veranlassung zu einem relativ grossen Deficit des Wasserstoffvolumens gibt, so sind alle Grundlagen einer im vorliegenden Falle anwendbaren Methode gegeben.

Ich beschreibe im Folgenden zunächst den dem Knop'schen Azotometer\*\*) nachgebildeten Apparat, dann die Ausführung der Analyse.

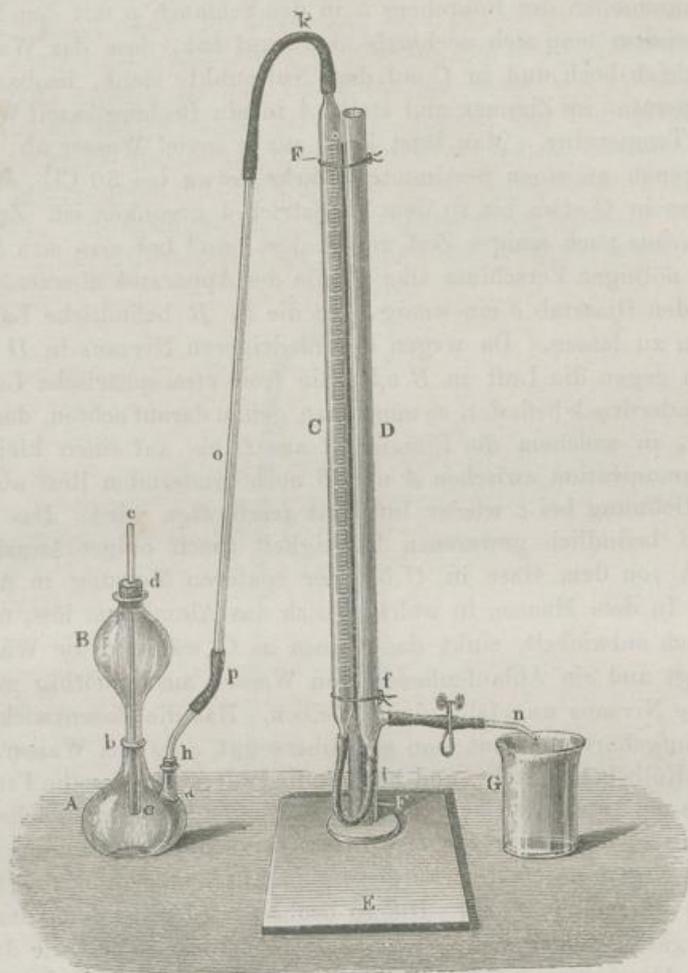
Das Stehkölbchen *A* (Fig. 184) fasst etwa 50 CC.; in seinen Hals ist das oben kugelig erweiterte Rohr *B* luftdicht eingeschliffen; der eingeschliffene Glasstab *c* schliesst die untere Oeffnung der Glasröhre vollkommen dicht; er geht durch den Kork *d* hindurch und ist so lang, dass, wenn man den gelüfteten Kork bis an das Ende des Stabes *c* emporschiebt, mittelst einer Pipette Flüssigkeit in *B* eingeführt werden kann. Zum Messen des Gases dient die in  $\frac{1}{10}$  CC. eingetheilte Röhre *C*, welche durch den Kautschukschlauch *l* mit dem nicht eingetheilten gleichweiten Rohre *D* in Verbin-

\*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 2. 300.

\*\*) Chem. Centralbl. 1863. 244. — Der ursprüngliche Knop'sche Apparat unterscheidet sich von der oben abgebildeten Modification eigentlich nur darin, dass das Rohr *D* den seitlichen Tubulus unten nicht hat. Das Entfernen von Wasser aus *D* wird durch Einsaugen desselben in eine Flasche bewerkstelligt. Die neueste Modification von Rautenberg besteht darin, dass man die Röhren *C* und *D* in einen mit Wasser gefüllten Cylinder stellt, um die Temperatur des Gases beim Messen besser reguliren und bestimmen zu können.

ung steht. An dem Tubulus *f* des letzteren ist die aus der Zeichnung ersichtliche Vorrichtung zum Ablassen von Wasser angebracht. Die obere

Fig. 184.



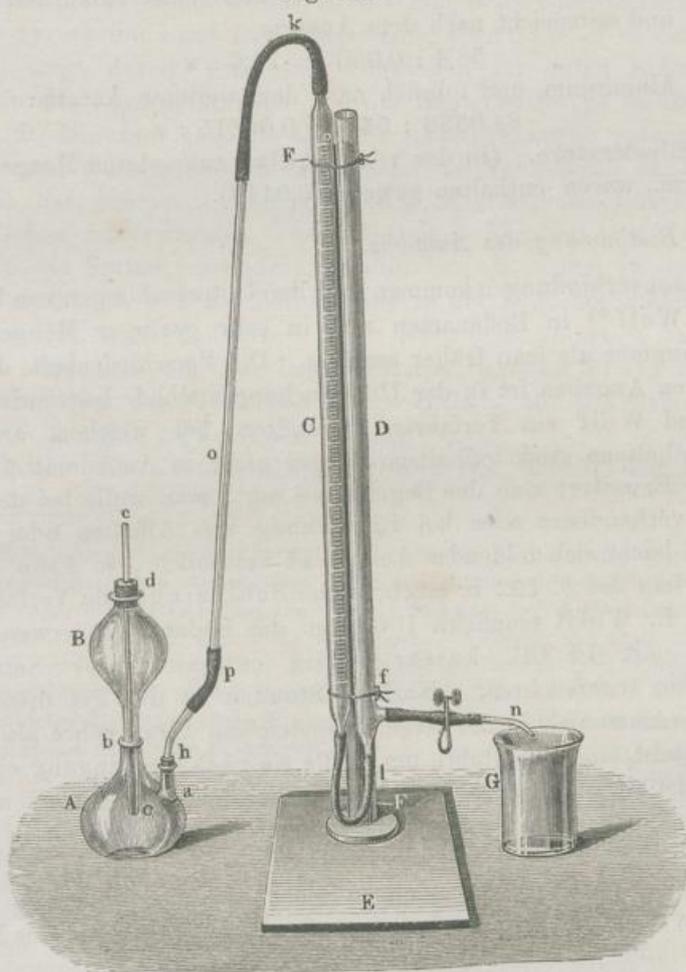
Mündung von *C* steht durch den Kautschukschlauch *k* mit einem kleinkalibriren Glasrohr und dieses durch ein kurzes Kautschukrohr mit dem Glasrohr *h* in Verbindung, welches durch einen Kork in den Tubulus *a* eingepasst ist.

Zur Ausführung einer Versuchsreihe gebraucht man eine grössere Partie Aluminiumfeile, aus welcher man mittelst eines Magneten etwaige Stahltheilchen entfernt hat. Man beginnt damit, die Gewichtsmenge Wasserstoff festzustellen, welche eine gewogene Quantität dieses Aluminiumpulvers beim Auflösen in Kalilauge liefert. Es ist dieser Vorversuch unerlässlich, weil jede Aluminiumsorte sich in dieser Hinsicht anders verhält. Man bringt, um ihn auszuführen, in *A* eine genau gewogene Menge des Aluminiumpulvers, etwa 0,075 Grm., und giesst dazu etwas Wasser.

Andererseits bringt man genau 5 CC. Kalilauge in *B* und setzt *B* auf *A* luftdicht auf. Man giesst jetzt Wasser in *D*, bis dasselbe genau an der oberen Marke in *C*, d. h. dem Nullpunkte, steht, und verbindet alsdann *A* durch Einschieben des Röhrchens *h* in den Schlauch *p* mit dem Messapparat. Nachdem man sich nochmals überzeugt hat, dass das Wasser in *C* und *D* gleich hoch und in *C* auf dem Nullpunkte steht, beobachtet man die Temperatur im Zimmer und stellt *A* in ein Becherglas mit Wasser von gleicher Temperatur. Man lässt jetzt aus *n* soviel Wasser ab, dass das Niveau genau an einer bestimmten Marke, etwa bei 30 CC., steht, und das Niveau in *C* etwa bis zu dem Theilstrich 1 gesunken ist. Zeigen sich beide Niveaus nach einiger Zeit ungeändert, und hat man sich hierdurch von dem nöthigen Verschluss aller Theile des Apparates überzeugt, so lüftet man den Glasstab *c* ein wenig, um die in *B* befindliche Lauge nach *A* fließen zu lassen. Da wegen des niedrigeren Niveaus in *D* die Luft in *A* sich gegen die Luft in *B* oder die freie atmosphärische Luft unter einem Minderdruck befindet, so muss man genau darauf achten, dass in dem Momente, in welchem die Flüssigkeit aus *B* bis auf einen kleinen, die freie Communication zwischen *A* und *B* noch hindernden Rest abgeflossen ist, die Oeffnung bei *e* wieder luftdicht geschlossen wird. Das Volumen der in *B* befindlich gewesenen Flüssigkeit (nach obiger Annahme also 5 CC.) ist von dem Gase in *C* bei der späteren Messung in Abzug zu bringen. In dem Maasse, in welchem sich das Aluminium löst, und Wasserstoff sich entwickelt, sinkt das Niveau in *C*, während die Wassersäule in *D* steigt und ein Ablaufenlassen von Wasser aus *n* nöthig macht, so dass beide Niveaus ungefähr gleich bleiben. Hat die Gasentwicklung in *A* ganz aufgehört, und hat man sich überzeugt, dass das Wasser, in welchem das Kölbchen *A* steht, und ebenso die Luft noch dieselbe Temperatur haben, als am Anfang, so bringt man das Wasser in *D* auf gleiches Niveau mit dem in *C*, damit wie vor Beginn des Versuchs die Spannung der Gase in *A* und *C* genau dem Drucke der freien Luft entspreche, und liest den Stand des Niveaus in *C* ab. Die so beobachtete Zahl minus der Anzahl CC. Flüssigkeit, welche aus *B* in *A* abgeflossen war, drückt die durch das aufgelöste Aluminium entwickelte Anzahl CC. Wasserstoffgas unter der obwaltenden Luftdruck-, Temperatur- und Wasserdampf-tensions-Einwirkung aus. — Man reducirt das abgemessene Volumen auf trockenem Zustand, 0° und 760<sup>mm</sup> (§. 198), bringt für 1000 CC. des so reducirten Volumens 0,08961 Grm. in Rechnung und erfährt, indem man mit dem so gefundenen Gewicht des Wasserstoffs in das des angewandten Aluminiums dividirt, die Aequivalenz des fraglichen Aluminiumpulvers. Schulze fand diese z. B. für eine Sorte gleich 10,5042, d. h. 10,5042 Grm. Aluminium entwickelten 1 Grm. Wasserstoff (von vollkommen reinem Aluminium entwickeln 9,16 Grm. 1 Grm. Wasserstoff); da nun 8 Aeq. Wasserstoff = 8 einem Aequivalent Salpetersäure = 54 entsprechen, so entsprechen auch 8 . 10,5042 = 84,0336 Grm. des fraglichen Aluminiums 54 Grm. Salpetersäure.

Ich setze jetzt die Kenntniss der Aequivalenz des vorrätigen Aluminiumpulvers voraus und denke mir, es sollten an einem bestimmten anderen Tage mit Hilfe desselben Salpetersäurebestimmungen ausgeführt werden. Man beginnt damit, für diesen Tag (d. h. für die an diesem Tage herrschenden Temperatur- und Druckverhältnisse, von denen Constanz vorausgesetzt wird, weshalb zu den Versuchen ein Raum von gleichbleibender Temperatur zu wählen ist) zu ermitteln, wieviel CC. Wasserstoff ein bestimmtes Gewicht Aluminium, etwa 0,050 Grm., liefert. Nehmen wir den Fall, wir hätten gefunden 58,4 CC. Man bringt jetzt die auf Salpetersäure zu prüfende Flüssigkeit (20 CC. des eingedampften wässrigen Auszuges der Erde) in das Kölbchen A, fügt eine gewogene Menge Aluminiumpulver

Fig. 185.



hinzu und zwar so viel, dass auf 1 Thl. Salpetersäure mindestens 2 Thle. Aluminium kommen, richtet den Apparat her wie oben angegeben, und lässt nun Kalilauge anfangs nur tropfenweise nach A fließen. Soll nämlich

die Ueberführung der Salpetersäure in Ammoniak eine totale sein, also das Wasserstoffdeficit der Salpetersäure entsprechen, so muss der Auflösungsprocess des Aluminiums so geleitet werden, dass man mindestens 1 Stunde lang eine Wasserstoffentwicklung kaum bemerkt, und der ganze Process erst nach 3 bis 4 Stunden beendigt ist. Nachdem man sich überzeugt hat, dass Barometer- und Thermometerstand mit den anfänglichen übereinstimmen, liest man ab. Ich denke mir — einen Versuch Schulze's ins Auge fassend — es seien 0,15 Grm. des oben besprochenen Aluminiumpulvers und eine bestimmte Menge Salpeter verwendet, und 95,6 CC. Wasserstoff erhalten worden. Wie gross war die Menge der Salpetersäure? 0,15 Grm. Aluminium würden  $3 \cdot 58,4 = 175,2$  CC. entwickelt haben; wir erhielten aber nur 95,6 CC., das Wasserstoffdeficit ist somit 79,6 CC. und entspricht nach dem Ansatz

$$58,4 : 0,050 = 79,6 : x$$

0,06815 Aluminium, und folglich nach dem weiteren Ansatz

$$84,0336 : 54 = 0,06815 : x$$

0,0438 Salpetersäure. (In der von Schulze zugesetzten Menge Salpeter, 0,083 Grm., waren enthalten gewesen 0,0443).

#### b. Bestimmung des Ammons.

Ammonverbindungen kommen nach den Untersuchungen von W. Knop und W. Wolf\*) in Bodenarten nur in sehr geringer Menge vor, in weit geringerer als man früher annahm. Die Verschiedenheit der neuen und älteren Angaben ist in der Untersuchungsmethode begründet, indem Knop und Wolf ein Verfahren anwandten, bei welchem andere im Boden enthaltene stickstoffhaltige Körper nicht in Ammoniak übergehen konnten. Erweitert man den Begriff und sagt, man wolle bei der Untersuchung vorhandenes oder bei Einwirkung von Alkalien oder Kalk in der Kälte leicht sich bildendes Ammoniak bestimmen, so kann man mit gutem Erfolg das S. 192 b. beschriebene Schlösing'sche Verfahren anwenden. E. Wolff empfiehlt 100 Grm. des Bodens zu verwenden und denselben mit 75 CC. kalter völlig concentrirter Natronlauge gleichmässig anzufeuchten. Nach 48 Stunden ist das auf diese Art zu erhaltende Ammoniak in der Regel ausgetrieben. Man rühre alsdann die Masse mittelst eines Glasstabes um, stelle sie nach Einbringung einer neuen Menge titrirter Säure enthaltenden Schälchens nochmals unter die Glocke und prüfe nach ferneren 48 Stunden, ob noch eine weitere geringe Ammoniakmenge ausgetrieben worden ist. —

Will man aber nur das in einem Boden wirklich vorhandene Ammon bestimmen, so liefert nach den vorliegenden Erfahrungen nur die Methode von Knop und Wolf richtige Resultate\*\*).

\*) Chem. Centralbl. 1860. S. 540.

\*\*) Sie beruht auf der bekannten Einwirkung überschüssiger unterchlorigsaurer Alkalien auf Ammonsalze, in Folge welcher aller Stickstoff des Ammons in Freiheit gesetzt wird.

M  
Kryst  
meter  
messer  
eine fi  
abgesch  
spreche  
mit we  
man ei  
trockn  
lösung  
nachde  
hat, w  
offen  
Röhren  
das Ge  
in ein  
Arbeit  
ohne  
bricht  
etwas  
insbes  
schuck  
kalisch  
ammon  
M

\*)  
man st  
geschüt  
Thons  
er der  
keit be  
u. 537.  
stimme

\*\*)   
das Sch  
verstop  
platte s  
hat blo  
durch  
das zw

\*\*\*)  
Wasser  
mit Ch  
Reiben  
brauche  
1 Liter  
Fre

Man gebraucht, um sie auszuführen, zunächst ein Standgefäß von Krystallglas von etwa 500 CC. Inhalt, 15 Centimeter Höhe und 8 Centimeter Durchmesser. Der kurze Hals desselben habe 4,5 Centimeter Durchmesser im Lichten. Die Mündung lässt man abschleifen. Auf diese passt eine fingerdicke, auf beiden Seiten und auf dem Mantel abgedrehte und abgeschliffene Scheibe von Blei. Sie hat zwei Durchbohrungen, entsprechend den beiden Oeffnungen der zwei Mal tubulirten Kautschukkappe, mit welcher die Flasche zugebunden werden soll. In dieses Gefäß bringt man eine Menge lufttrockener Feinerde, welche 200 Grm. bei 125° C. getrockneter Erde entspricht, mischt 250 CC. einer gesättigten klaren Boraxlösung\*) hinzu, legt den Bleideckel auf, stülpt die Kautschukkappe über, nachdem man in ihre beiden Tubulatoren 6 Zoll lange Glasröhren gesteckt hat, welche am oberen Ende fein ausgezogen, aber noch an beiden Seiten offen sind, sorgt durch geeignetes Umbinden für guten Schluss der Röhren in der Kautschukkappe und der Kautschukkappe selbst, stellt das Gefäß 20 Minuten lang bis über die Kautschukkappe untergetaucht in ein grösseres Wassergefäß, dessen Wasser die Temperatur der Luft im Arbeitsraum hat, schmelzt die Spitzen der ausgezogenen Röhren zu, ohne das Gefäß zu erwärmen, und schüttelt 5 Minuten lang\*\*). Man bricht dann die Spitze eines der Glasröhren ab, wobei in der Regel etwas Luft eindringt, weil die Boraxlösung in der Erde verdichtete Gase, insbesondere Kohlensäure, absorbiert hat. Nach dem Abbinden der Kautschukkappe setzt man ein Glas in die Flasche, welches 50 CC. einer alkalischen bromirten Javelle'schen Lauge enthält, die 0,2 Grm. Chlorammonium vollständig zu zersetzen vermag\*\*\*).

Man bindet die Kautschukkappe wieder fest, taucht den Apparat

\*) Die Boraxlösung hat den Zweck, der Contraction entgegenzuwirken, welche man stets beobachtet, wenn Aetzalkalien enthaltende Flüssigkeiten mit Bodenarten geschüttelt werden, und deren Grund darin zu finden, dass sich die Bestandtheile des Thons mit Alkali verbinden. Der Borax wirkt dem vollständig entgegen, ohne dass er der alkalischen Flüssigkeit die ihr zum vorliegenden Zwecke nothwendige Fähigkeit benimmt, Kohlensäure sicher zurückzuhalten. (Chem. Centralbl. 1860 S. 536 u. 537.) Enthielte die Boraxsäure Spuren von Ammon, so wären diese zu bestimmen und später in Abzug zu bringen.

\*\*\*) Nach Knop und Wolf kann man sich leicht die Geschicklichkeit aneignen, das Schütteln der Erde mit der Flüssigkeit so auszuführen, dass keines der Röhren verstopft wird, indem man den Inhalt der Flasche häufig vom Boden gegen die Bleiplatte schüttelt. — Die Einfügung von zwei Glasröhren in die Kautschukkappe hat bloss den Zweck, die Vorrichtung länger benutzen zu können. Ist ein Röhren durch wiederholtes Zuschmelzen und Abbrechen zu kurz geworden, so benutzt man das zweite.

\*\*\*\*) Zur Bereitung derselben löst man 1 Thl. kohlen-saures Natron in 15 Thln. Wasser, kühlt die Flüssigkeit durch Eis ab, sättigt die stets kalt zu erhaltende völlig mit Chlor und fügt starke (25procentige) Natronlauge zu, bis die Mischung beim Reiben zwischen den Fingern die Haut sogleich schlüpfrig macht. Vor dem Gebrauche bromirt man die zu einer Versuchsreihe bestimmte Menge, indem man zu 1 Liter 2 bis 3 Grm. Brom bringt und umschüttelt.

15 Minuten lang unter das Wasser von bekannter Temperatur, schmelzt die Spitze des Röhrchens wieder zu, ohne das Gefäß zu erwärmen, schüttelt 5 Minuten lang (wobei die Lauge ausfließt und bei Anwesenheit von Ammonsalzen, also bei Entbindung von Stickgas, die Kautschukkappe sich wölbt), versenkt den Apparat wieder 15 Minuten lang in das Wassergefäß, verbindet ihn dann mit dem Schlauche *p* des richtig vorbereiteten Azotometers, bricht die Spitze des Röhrchens im Kautschukschlauch ab und bestimmt, nachdem man sich überzeugt hat, dass die Kautschukkappe wieder fest an dem Bleiring anliegt, und dass die Temperatur der Luft sich gleich geblieben, das Volumen des Stickgases. Nachdem man es auf 0° C., 760<sup>mm</sup> Druck und trockenen Zustand berechnet hat, bringt man für 1000 CC. 1,25456 Grm. in Rechnung\*).

*c. Bestimmung des in organischen Verbindungen enthaltenen Stickstoffs.*

Man bestimmt die Gesamtmenge des Stickstoffs durch Glühen einer lufttrockenen Bodenprobe mit Natronkalk (§. 187) und zieht den in Form von Salpetersäure und in Form von Ammoniak anwesenden Stickstoff ab. Der Rest ist, als in organischen Materien enthaltener Stickstoff, der nach 7. a. aus dem Kohlenstoffgehalte berechneten Menge der organischen Materien zuzuzählen.

9. Bestimmung des fester gebundenen Wassers.

Von der in 1. aufbewahrten bei 125° C. getrockneten Feinerde glüht man einige Gramm im schief liegenden Platintiegel, bis alle organischen Substanzen verbrannt sind, dann behandelt man den Rückstand mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Ammon, verdampft zur Trockne, wiederholt letztere Operation, glüht gelinde, wägt und erfährt so den Glühverlust im Ganzen. Er wird veranlasst durch das fester gebundene, bei 125° C. nicht entweichende Wasser, die organischen Substanzen und zu einem kleinen Theile auch durch die Ammonsalze und die salpetersauren Salze. Man erfährt die Menge des fester gebundenen Wassers annäherungsweise, wenn man — von der Annahme ausgehend, dass in den organischen Materien 58 Proc. Kohlenstoff enthalten sind — den gefundenen Kohlenstoff mit 1,724 multiplicirt, den Gesamtstickstoff des Bodens hinzurechnet und die Summe von dem Glühverlust abzieht (E. Wolff).

10. Bestimmung des Chlors.

Man schüttele eine 300 Grm. bei 125° C. getrockneter Feinerde entsprechende Menge lufttrockener Feinerde mit 900 CC. Wasser wiederholt.

\*) Bei kleinen Gasmengen genügt in der Regel die Correction für die Temperatur, indem die für Tension des Wasserdampfes und abweichenden Barometerstand dann auf die anzuführende Zahl kaum von Einfluss ist.

Nach 48 Stunden filtrire man 450 CC. ab, dampfe auf 200 CC. ein und fälle mit Silberlösung (§. 141).

### 11. Bestimmung des nicht oxydirten Schwefels.

Häufig enthalten Bodenarten geringe Mengen nicht oxydirten Schwefels, wohl grösstentheils in Form von Schwefelmetallen (Schwefelkies). Man erkennt dies leicht, wenn man eine Bestimmung der Schwefelsäure im nicht ausgeglühten Boden ausführt und sie dann wiederholt, nachdem man die zu verwendende Bodenprobe zuvor ausgeglüht hat. Die Menge der Schwefelsäure wird alsdann beim letzteren Verfahren meist höher gefunden (E. Wolff). Soll die Menge des unoxydirten Schwefels bestimmt werden, so befeuchte man 50 Grm. der lufttrockenen Feinerde in einer Platinschale mit einer concentrirten Lösung von reinem Salpeter, lasse eintrocknen und erhitze allmählich zum Glühen. Es findet unter Verglimmen vollständige Oxydation der organischen Stoffe statt. Nach dem Erkalten weicht man mit Wasser auf, erhitzt in einer Porzellanschale mit Salzsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure, filtrirt, scheidet die Kieselsäure ab, bestimmt die Schwefelsäure und zieht von der gefundenen die in §. 266. 3. gefundene Menge ab. Der Rest entspricht dem im Boden enthaltenen nicht oxydirten Schwefel.

### 12. Reaction des Bodens.

Als ergänzende Bemerkung ist schliesslich anzugeben, welche Reaction der Boden hat. Man legt, um dies zu ermitteln, ein mässig feuchtes Klümpchen des frischen Bodens auf empfindliches Reagenspapier, oder man übersättigt eine Portion frischer Erde in einem Trichter mit Wasser und prüft die erst ablaufenden Tropfen. Reagirt die Erde sauer, so ist zu beobachten, ob die gerötheten Stellen des blauen Lackmuspapiers ihre rothe Farbe behalten oder wieder verlieren. Letzteres wird der Fall sein, wenn die saure Reaction nur durch freie Kohlensäure bedingt ist.

### 13. Darstellung der Resultate.

Die Resultate der chemischen Untersuchung müssen zweckmässig dargestellt werden, wenn sie ein klares Bild von der Zusammensetzung der Erde geben sollen. Ich glaube, dass das folgende Schema den Zweck möglichst gut wird erreichen lassen. Die Zahlen sind nur so weit beispielsweise mitgetheilt, als es zum Verständniss erforderlich. Sie sind willkürlich, correspondiren aber thunlichst mit denen, welche bei der Darstellung des Resultates der mechanischen Analyse beispielsweise angenommen worden sind.

100 Thle. bei 125° C. getrockneter Feinerde enthalten:

95,70 feuer- beständige Stoffe . . .	} in kalter Salzsäure löslich:	Kalk . . . . .	1,80		
		Magnesia			
		Kali			
		Natron			
		Eisenoxyd			
		Phosphorsäure			
		Kohlensäure			
		etc.			
	} durch concentrirte Schwefelsäure auf- schliessbar:	Thonerde . . . . .	12,00		
		Kieselsäure			
		Kali			
		etc.			
	} durch Säuren unzersetz- bar:	Thonerde			
		Kieselsäure			
		etc.			
			Stickstoff- gehalt	Kohlenstoff- gehalt	
4,30 verbrenn- liche, in Glüh- hitze zerset- bare od. flüch- tige Stoffe . .		Ammoniak . . . . .	0,016	—	0,02
		Salpetersäure . . . . .	0,036	—	0,14
		Humussäuren . . . . .	—	1,20	2,00
		Humuskohle . . . . .	—	0,20	0,33
		Sonstige organische Sub- stanzen . . . . .	0,050	0,58	1,00
		Chemisch gebundenes Wasser und Verlust	—	—	0,50
		Summe	0,102	1,98	100,00

7,16 Kies zu 100 Thln. getrockneter Feinerde gehörig;

2,10 Steine zu 100 Thln. getrockneter Feinerde gehörig;

5,03 Feuchtigkeit zu 100 Thln. getrockneter Feinerde gehörig (in Luft-trockenem Zustande).

Hier haben endlich die ergänzenden Angaben zu folgen, betreffend die in schwachen Lösungsmitteln löslichen Bestandtheile, Reaction etc.

Die Resultate der mechanischen und chemischen Analyse der Acker-erde müssen nothwendig ergänzt werden durch Feststellung der wichtig-  
sten physikalischen Verhältnisse der Erde. Zu den früher allein ins Auge  
gefassten (wirkliches und scheinbares specifisches Gewicht, wasserhaltende  
Kraft etc. etc.) wird man von jetzt an auch eine Bestimmung der Fähig-  
keit der Erden hinzufügen müssen, gewisse wichtige Pflanzennahrungs-  
stoffe ihrer Wasserlösung zu entziehen, namentlich Ammoniak, gelöste  
Kieselsäure, Kalisalze, phosphorsaure Salze etc. — Ich begnüge mich

hier,  
Bele  
Bode  
Bestin  
v. Li  
zusam  
Eigen  
Entw

\*  
\*\*  
\*\*\*

hier, auf diesen Gegenstand aufmerksam gemacht zu haben. Ausführliche Belehrungen über die Untersuchung der physikalischen Verhältnisse des Bodens liefern Schübler\*) und Fr. Schulze\*\*). Die Versuche zur Bestimmung der Fähigkeit Stoffe zu absorbiren, können nach der von v. Liebig\*\*\*) angegebenen Methode ausgeführt werden. — Eine Alles zusammenfassende Belehrung bezüglich der Bestimmung der physikalischen Eigenschaften der Bodenarten enthält der S. 864 erwähnte Wolff'sche Entwurf.

---

\*) Grundsätze der Agricultur-Chemie Thl. II.

\*\*\*) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 47, S. 241.

\*\*\*\*) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 105, S. 113.

## V. Analyse der Düngerarten.

### §. 267.

Unter Düngerarten verstehe ich hier hauptsächlich solche, welche dem Urin, den Excrementen, dem Blute, den Knochen etc. der Thiere ihren Ursprung verdanken oder durch Aufschliessung von Phosphorit etc. mit Säuren dargestellt sind. — Die Untersuchung derselben hat hauptsächlich einen praktischen Zweck und erfordert demgemäss einfache Methoden. Der Werth eines Düngers ist abhängig von der Natur und dem Zustande seiner Bestandtheile. Diejenigen, auf welche besonderes Gewicht zu legen ist, sind organische Materien (charakterisirt durch ihren Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt), Ammonsalze, salpetersaure, phosphorsaure, schwefelsaure, kieselsaure Salze und Chlormetalle mit alkalischer und alkalisch erdiger Basis (Kali, Natron, Kalk, Magnesia). — Weit weniger klar als über die die Wirksamkeit der Düngerarten bedingenden Stoffe sind die Vorstellungen über den Zustand, in welchem sie die günstigste Wirkung thun, und offenbar lässt sich in letzterer Beziehung auch keine allgemein gültige Antwort geben, indem man bald einen Dünger wünscht, der die meisten Stoffe gelöst enthält und somit rasche Wirkung äussert (aber dann auch, in zu grosser Menge, ohne gehörige Verdünnung mit Wasser und bei trockener Witterung angewandt, zarten Pflanzen leicht Nachtheil bringen kann), bald einen solchen, welcher den Boden nur allmählich mit den den Pflanzen nöthigen Stoffen versorgt. — Bezüglich der in Wasser unlöslichen Dünstoffe wird man den Satz stets als richtig befinden, dass sich ihr Werth in dem Maasse erhöht, in welchem der Grad ihrer Zertheilung zunimmt.

Ich theile im Folgenden erst die Grundzüge einer allgemeinen (für fast alle Düngerarten anwendbaren) Untersuchungsmethode, sodann Verfahrensarten mit, nach denen man den Guano und die aus Knochen, Phosphorit etc. dargestellten Düngerarten zweckmässig auf ihre wesentlichsten Bestandtheile prüft.

I  
misch  
tionen  
I  
die G  
nöthig  
eine C  
?  
Theil  
oder  
befeue  
eintro  
:  
diger  
durch  
ihn b  
Wasse  
des in  
jetzt  
wie i  
auch  
Porti  
Darst  
nach  
des I  
\*  
gesch  
erhitz  
eintre  
durch  
Beene  
entwi  
\*  
sonde  
niger  
mäßl

## A. Allgemeines Verfahren.

## §. 268.

Der Dünger wird durch Zerhacken und Zerreiben gleichmässig gemischt, dann die zu den verschiedenen Bestimmungen dienenden Portionen hinter einander abgewogen.

1. *Wasserbestimmung.* Trockne 10 Grm. bei 125° C. und bestimme die Gewichtsabnahme (§. 28). (Wohl nur in seltenen Fällen wird es nöthig sein, für das mit dem Wasser entweichende kohlen-saure Ammon eine Correction anzubringen\*).

2. *Fixe Bestandtheile im Ganzen.* Man äschert einen gewogenen Theil des in 1. erhaltenen Rückstandes in einer Platinschale (§. 256. 2.) oder einem grossen schief gelegten Platintiegel bei gelinder Hitze ein, befeuchtet die Asche mit einer Lösung von kohlen-saurem Ammon, lässt eintrocknen, glüht gelinde und wägt.

3. *In Wasser lösliche und in Wasser unlösliche Bestandtheile.* Man digerirt 10 Grm. des frischen Düngers mit etwa 300 CC. Wasser, filtrirt durch ein gewogenes Filter (§. 50), wäscht den Rückstand aus, trocknet ihn bei 125° C. und wägt. Man erhält so die Gesamtmenge der in Wasser unlöslichen Bestandtheile und aus der Differenz — nach Abzug des in 1. ermittelten Wassers — die Summe der löslichen. — Man äschert jetzt den unlöslichen Rückstand ein, behandelt mit kohlen-saurem Ammon wie in 2., wägt und erfährt so die im unlöslichen und aus der Differenz auch die im löslichen Theile befindlichen fixen Bestandtheile im Ganzen.

4. *Fixe Bestandtheile im Einzelnen.* Man trocknet eine grössere Portion des Düngers und behandelt sie genau nach einer der bei der Darstellung und Analyse der Pflanzenaschen angegebenen Methoden.

5. *Ammon im Ganzen.* Man behandelt eine abgewogene Menge nach der Schlösing'schen Methode (§. 99. 3. b.\*\*).

6. *Stickstoff im Ganzen.* Man befeuchtet eine abgewogene Menge des Düngers mit einer verdünnten Oxalsäurelösung, so dass die Masse

\*) Wollte man dies thun, so trockne man den Dünger in einem in eine Röhre geschobenen Schiffchen. Die Röhre wird im Wasser- oder Luftbade auf 100° C. erhitzt, während man mittelst eines Aspirators einen Luftstrom hindurchleitet. Die eintretende Luft lässt man durch concentrirte Schwefelsäure streichen, die austretende durch zwei U-förmige Röhren, welche etwas titrirte Oxalsäure enthalten. Nach Beendigung des Trocknens bestimmt man schliesslich (§. 99. 3.), wie viel Ammoniak entwichen und an die Oxalsäure getreten ist.

\*\*) Zur Bestimmung kleiner Ammonmengen bedient man sich nicht der Normal-, sondern der Zehntel-Normal-Schwefelsäure. Die Anwendung der Oxalsäure ist weniger zu empfehlen, da eine Oxalsäurelösung unter der Einwirkung des Lichtes allmählich eine merkliche Zersetzung erleidet.

schwach sauer reagirt, trocknet sie und bestimmt entweder in der ganzen Menge oder in einer abgewogenen Portion den Stickstoff nach §. 187. Zieht man von dem im Ganzen erhaltenen den ab, der dem Ammon und der Salpetersäure entspricht, so erfährt man die Menge des in organischen Substanzen enthaltenen. In der Regel genügt es, den Stickstoffgehalt im Ganzen zu kennen.

7. *Kohlenstoff im Ganzen.* Man unterwirft einen Theil des in 1. erhaltenen getrockneten Rückstandes einer Elementaranalyse (§. 191). Enthält der getrocknete Dünger kohlen saure Salze, so ist in einer besonderen Portion die Kohlensäure zu bestimmen. Zieht man alsdann diese von der bei der Elementaranalyse erhaltenen ab, so bleibt die, welche aus dem Kohlenstoff organischer Substanzen entstanden ist. — Auch die S. 820 besprochene Methode — Oxydation der organischen Materien mit Chromsäure unter Zusatz von Schwefelsäure — lässt sich mit gutem Erfolge anwenden. Bei Anwesenheit kohlen saurer Salze lässt man die verdünnte Schwefelsäure erst allein einwirken, bis alle Kohlensäure entwichen, bevor man die Chromsäure zufügt und den Entwicklungskolben mit dem Absorptionsapparat in Verbindung bringt.

8. *Salpetersäure.* Man behandelt eine abgewogene Menge des Düngers mit Wasser, verdampft die Lösung unter Zusatz von reinem kohlen saurem Natron, welches zugesetzt wird bis zu entschieden alkalischer Reaction, filtrirt nach einiger Zeit den entstandenen Niederschlag ab, bringt das Filtrat auf ein bestimmtes kleines Volum und bestimmt in aliquoten Theilen die Salpetersäure. Da in der Lösung organische Materien wohl nie fehlen werden, so wendet man die bei der Analyse der Bodenarten besprochenen Methoden an (S. 875).

9. *Schwefelverbindungen.* Enthalten Düngerarten unoxydirten Schwefel (wie dies z. B. bei dem den Canälen der Städte entnommenen Inhalt gewöhnlich der Fall), so bestimmt man in einer Probe den Gesamtschwefel nach der bei der Bodenanalyse angegebenen Methode (S. 883); — eine zweite erhitzt man mit verdünnter Salzsäure, filtrirt, bestimmt im Filtrat die Schwefelsäure, welche als solche zugegen ist, und findet den unoxydirt vorhandenen Schwefel aus der Differenz.

## B. Analyse des Guanos.

### §. 269.

Der Guano, die mehr oder weniger veränderten Excremente von Seevögeln, bekannt als ein ausgezeichnet kräftiger Dünger, kommt nicht allein auf den Inseln, von denen er bezogen wird, von höchst ungleichmässiger Beschaffenheit vor, sondern er wird auch häufig aus gewinnstüchtigen Absichten mit Erde, Ziegelmehl, kohlen saurem Kalk und son-

stigen  
weite  
leicht,  
chemis

M  
den z  
Pulver

1

führt.

zu ber

2

im sch

— Gu

absich

Asche

mit L

entwic

3

erwär

durch

nicht

keiner

wägt

stand

Bestan

Asche

Salze.

stand

Die b

Verdu

masse

Chlor

—

\*)

liche

muss

theile

Charak

gezeig

dem m

Lösung

mon, i

ersetzt

im Rü

saurer

Verän

stigen fremdartigen Substanzen vermischt. Dieser Umstand, sowie der weitere, dass der Guano ein bedeutender Handelsartikel ist, erklären es leicht, weshalb der Guano häufiger als andere Düngerarten Gegenstand chemischer Untersuchung wird.

Man mischt zunächst den Guano möglichst gleichmässig und bringt den zur Untersuchung bestimmten Theil in ein zu verschliessendes Pulverglas.

1. *Wasserbestimmung.* Dieselbe wird genau nach §. 268. 1. ausgeführt. Bei genauen Analysen ist das daselbst in der Anmerkung Gesagte zu berücksichtigen. — Aechter Guano verliert 7 bis 18 Proc.

2. *Fixe Bestandtheile im Ganzen.* Man äschert eine gewogene Menge im schief gelegten Porzellan- oder Platintiegel ein und wägt die Asche. — Guter Guano hinterlässt 30 bis 33 Proc., schlechter 60 bis 80 Proc., absichtlich verfälschter noch mehr Asche. Von ächtem Guano ist die Asche weiss oder grau. Gelbe oder röthliche Farbe deutet auf Verfälschung mit Lehm, Sand, Erde. Bei der anfänglichen Zersetzung durch Hitze entwickelt guter Guano starken Ammoniakgeruch und weisse Dämpfe.

3. *In Wasser lösliche und in Wasser unlösliche Bestandtheile.* Man erwärmt 10 Grm. Guano mit etwa 200 CC. Wasser, filtrirt ungesäumt durch ein gewogenes Filter, wäscht mit heissem Wasser aus, bis dasselbe nicht mehr gelblich gefärbt ist und — auf Platinblech verdampft — keinen merklichen Rückstand mehr lässt, trocknet den Rückstand und wägt ihn. Zieht man die Summe des Wassers und des unlöslichen Rückstandes vom Gewicht des Guanos ab, so bleibt die Summe der löslichen Bestandtheile, und äschert man den unlöslichen Theil ein und wägt die Asche, so erfährt man aus der Differenz die Summe der fixen löslichen Salze. Bei sehr guten Guanosorten beträgt der in Wasser unlösliche Rückstand 50 bis 55 Proc., bei den schlechteren Sorten dagegen 80 bis 90 Proc. Die braungefärbte wässrige Lösung ächten Guanos entwickelt beim Verdunsten Ammoniak, riecht urinös und hinterlässt eine braune Salzmasse, welche der Hauptsache nach aus schwefelsaurem Natron und Kali, Chlorammonium, oxalsaurem und phosphorsaurem Ammon besteht\*).

\*) Obgleich die Bestimmung der in Wasser löslichen und der in Wasser unlöslichen Bestandtheile zur Beurtheilung eines Guanos nicht ohne Wichtigkeit ist, so muss doch darauf aufmerksam gemacht werden, dass die in Wasser löslichen Bestandtheile nach Qualität und Quantität keineswegs etwas Bestimmtes, den Guano genau Charakterisirendes sind. v. Liebig (Annal. d. Chem. u. Pharm. 119. 13.) hat nämlich gezeigt, dass die Art der in Lösung gehenden Salze eine verschiedene ist, je nachdem man sogleich oder erst nach längerer Zeit abfiltrirt. Im ersten Falle enthält die Lösung viel oxalsaures und wenig phosphorsaures neben etwas schwefelsaurem Ammon, im zweiten findet man das oxalsaure Ammon mehr oder weniger vollständig ersetzt durch phosphorsaures Ammon, und dagegen die Oxalsäure an Kalk gebunden im Rückstande. Der Grund dieses interessanten Verhaltens ist der, dass phosphorsaurer Kalk, welcher in Berührung mit oxalsaurem Ammon und Wasser kaum eine Veränderung erleidet, sehr bald, unter Bildung von phosphorsaurem Ammon, in oxal-

4. *Fixe Bestandtheile im Einzelnen,*
5. *Ammon im Ganzen,*
6. *Stickstoff im Ganzen,*
7. *Kohlenstoff im Ganzen* und
8. *Salpetersäure,* wenn solche vorhanden, werden nach den in §. 268 angegebenen Methoden bestimmt.

9. *Kohlensäure.* Dieselbe ist nach einer der §. 139. II. angegebenen Methoden zu bestimmen. Die genauesten Resultate liefert das S. 367. e. beschriebene Verfahren. Aechter Guano enthält nur wenig kohlen-saure Salze. Zeigt daher ein Guano beim Uebergiessen mit verdünnter Salzsäure starkes Aufbrausen, so kann man daraus auf eine absichtliche Verfälschung desselben mit kohlen-saurem Kalk schliessen.

10. *Harnsäure.* Wünscht man den Gehalt eines Guanos an Harnsäure zu erfahren, so behandelt man den in Wasser unlöslichen Theil desselben mit schwacher Natronlauge in gelinder Wärme, filtrirt, fällt die Harnsäure durch Ansäuern mit Salzsäure, sammelt sie auf einem gewogenen Filter, wäscht sie vorsichtig mit möglichst kleinen Mengen kalten Wassers aus, trocknet und wägt sie.

11. *Oxalsäure.* Das im Guano enthaltene oxalsäure Ammon spielt, wie sich aus der Anmerkung zu 3. ergibt, eine wichtige Rolle bei der Auflösung des phosphorsauren Kalks im Guano. Es wird daher häufig von Interesse sein, die Menge der Oxalsäure zu bestimmen. Es geschieht am bequemsten in einer besonderen Probe nach der §. 137. d.  $\beta$ . angegebenen Methode. Man lässt zunächst etwas verdünnte Schwefelsäure auf den Guano wirken, bis alle Kohlensäure ausgetrieben, neutralisirt alsdann die Schwefelsäure mit kohlen-säurefreier Natronlauge, mischt mit Braunstein und zersetzt durch überschüssige verdünnte Schwefelsäure. Ich rathe die Zersetzung in dem S. 367 abgebildeten Apparate vorzunehmen und die Kohlensäure, so wie es auch dort geschieht, in gewogenem Natronkalkrohr aufzufangen.

Da es zur Feststellung des Düngerwerthes eines Guanos fast ausreichend ist, den Gehalt desselben an Phosphorsäure und an Stickstoff zu kennen, so kürzt man häufig die Guanoanalyse noch bedeutend ab und nimmt nur folgende Bestimmungen vor:

- a. *Wassergehalt* (siehe 1).
- b. *Aschegehalt* (siehe 2).
- c. *Phosphorsäuregehalt.* Man mischt 1 Theil Guano (1 bis 2 Grm.) mit 1 Theil kohlen-saurem Natron und 1 Theil Salpeter, glüht vorsichtig, löst den Rückstand in Salzsäure, verdampft im Wasserbade zur Trockne, behandelt mit Salzsäure und Wasser, filtrirt, fügt Ammon

sauren Kalk übergeht, wenn schwefelsaures Ammon (oder auch Chlorammonium) zugegen ist, welches den phosphorsauren Kalk etwas löslich macht. Der gelöste Antheil wird sofort durch Oxalsäure gefällt, und das schwefelsaure Ammon hierdurch befähigt, aufs Neue auf den phosphorsauren Kalk zu wirken.

zu bis zum Vorwalten, dann Essigsäure, bis sich der phosphorsaure Kalk wieder gelöst hat, endlich — ohne zuvor die sehr geringe Menge phosphorsauren Eisenoxyds abfiltrirt zu haben — essigsaures Uranoxyd und bestimmt die Phosphorsäure nach Seite 336. c.

- d. *Stickstoffgehalt*, nach §. 187. Da beim Mischen des Guanos mit Natronkalk im Mörser Ammoniak in bemerkbarer Menge entweicht, so nimmt man es besser in dem Rohre mittelst eines Drahtes vor, vergl. S. 571\*).

### C. Analyse gewöhnlichen Knochenmehles.

#### §. 270.

Unter Knochenmehl versteht man entweder:

- I. das durch Zerstampfen mehr oder weniger frischer Knochen dargestellte, oft sehr grobe Pulver, oder
- II. das durch Zerstampfen mehr oder weniger verwitterter Knochen (Lesknochen) dargestellte Pulver, oder endlich
- III. das Pulver solcher Knochen, welche zuvor der Einwirkung siedenden Wassers oder gespannter Wasserdämpfe ausgesetzt gewesen sind (gedämpftes Knochenmehl).

I. zeichnet sich durch grobe Beschaffenheit und relativ hohen Gehalt an Fett und an leimgebender Substanz aus, II. ist weit ärmer an organischen Substanzen, III. ist fast entfettet, etwas ärmer an leimgebender Substanz und von weit feinerer Zertheilung als I. und II.

1. Man beurtheilt zunächst durch genaue Betrachtung, Sieben und Schlämmen den Grad der Zertheilung, sowie die Anwesenheit fremder Substanzen.

2. *Wasserbestimmung*, durch Trocknen einer Probe bei 125° C.

3. *Fixe Bestandtheile im Ganzen*. Man glühe etwa 5 Grm. bei Luftzutritt, bis die Asche weiss geworden, befeuchte dieselbe mit kohlen-saurem Ammon, trockne, glühe gelinde und wäge den Rückstand.

4. *Fixe Bestandtheile im Einzelnen*. Man behandle die in 3. erhaltene Asche mit verdünnter Salzsäure, filtrire das Unlösliche (Sand etc.) ab und behandle die Lösung nach §. 259, um Eisenoxyd, Kalk, Magnesia und Phosphorsäure zu bestimmen.

\*) Den Stickstoffgehalt des Guanos in der Art zu bestimmen, dass man unter-chlorigsaures Natron darauf einwirken lässt und das Stickgas misst, ist nicht anzu-rathen und bei guten (stickstoffreichen) Sorten ganz unzulässig. Man erhält auf diesem Wege den Stickstoff nur zum Theil als Gas, denn der des oxalsauren Ammons und der Harnsäure wird nicht vollständig entbunden (W. Knop und W. Wolf, Chem. Centralbl. 1860. S. 264).

5. *Stickstoffgehalt.* Man glüht 0,5 bis 0,8 Grm. mit Natronkalk (§. 187).

6. *Fettgehalt.* Man erschöpft 5 Grm. der nöthigenfalls möglichst fein zerstoßenen Knochen durch Auskochen mit Aether und trocknet den Rückstand bei 125° C. Die Gewichtsabnahme weniger der in 1. gefundenen Feuchtigkeit ist gleich dem Fettgehalt. Zur Controle kann man den Aether abdestilliren und das zurückbleibende Fett wägen (wobei jedoch genau darauf zu achten, dass nicht ein Wassertropfen unter dem Fette bleibt).

7. Die *leimgebende Substanz* ergibt sich aus der Differenz, wenn man fixe Bestandtheile, Kohlensäure, Wasser und Fett vom Ganzen abzieht.

8. Den Gehalt an *Kohlensäure* ermittelt man nach Seite 367. e.

#### D. Analyse des sogenannten Superphosphates.

##### §. 271.

Um in Substanzen, welche basisch-phosphorsauren Kalk in einem schwerer löslichen Zustande enthalten, die Phosphorsäure löslich und somit den Pflanzen rascher zugänglich zu machen, verwandelt man jene in sogenanntes Superphosphat, d. h. man lässt eine bestimmte Menge Säure, in der Regel Schwefelsäure (seltener diese sammt Salzsäure), auf sie einwirken und erzeugt so schwefelsauren Kalk, beziehungsweise Chlorcalcium, und Phosphorsäurehydrat\*).

Körper, welche zur Darstellung von Superphosphat dienen, sind namentlich: gebrauchte Knochenkohle aus Zuckerfabriken, Koprofithen, Phosphorit, Baker-Guano, gefällter basisch-phosphorsaurer Kalk aus Leimlederfabriken, seltener Knochenmehl.

Da man selten so viel Säure verwendet, um alle Phosphorsäure in Freiheit zu setzen, so stellen die Superphosphate meist Gemenge dar, welche schwefelsauren Kalk (auch wohl Chlorcalcium), basisch-phosphorsauren Kalk, phosphorsaures Eisenoxyd, Phosphorsäurehydrat, Wasser, und häufig Kohle oder organische Materien und in diesen Stickstoff enthalten. Sie sind von sehr ungleicher Beschaffenheit je nach verwandtem Material und Bereitung, kommen aber alle darin überein, dass sie a. aus in Wasser leicht löslichen, b. aus in Wasser schwer löslichen und c. aus in Wasser unlöslichen Bestandtheilen bestehen. Da es nun zur Beurtheilung des Werthes der Superphosphate durchaus erforderlich ist, dass man nicht allein die Bestandtheile überhaupt, sondern auch ihre Verbindungsweise und somit ihr Verhalten zu Lösungsmitteln kennt, so gestaltet sich die Analyse etwas umständlicher.

1. Man trocknet etwa 3 Grm. bei 160 bis 180° C. — der Gewichts-

\*) Vergl. Reinh. Weber, Pogg. Annal. 109. 505.

verlust drückt a. die Feuchtigkeit, b. den Wassergehalt des Gypses aus.

2. Man reibt mit Hülfe eines Pistilles in einer Schale 10 Grm. des ungetrockneten Superphosphates mit kaltem Wasser an, so dass vollständigste Zertheilung aller Klümpehen eintritt, lässt absitzen, giesst die überstehende klare Flüssigkeit durch ein Filter ab und wiederholt das Extrahiren mit kaltem Wasser so lange, bis die Flüssigkeit nicht mehr sauer reagirt. Die Wasserlösung bringt man auf 500 CC., den Rückstand trocknet man zunächst etwa bei 100° C.

3. Von der wässerigen Lösung, welche häufig durch organische Materien gelb gefärbt erscheint, misst man vier Portionen ab: a, b und c zu 100 CC., d zu 200 CC.

a verdampft man in einer Platinschale, setzt nach einiger Zeit dünne Kalkmilch vorsichtig zu, bis die Masse eben deutlich alkalisch reagirt, verdampft, trocknet den Rückstand bei 180° C., wägt, glüht alsdann und bestimmt so aus der Gewichtsabnahme die Menge der in die Wasserlösung übergegangenen organischen Materien. Den Rückstand kocht man einmal mit reinem Kalkwasser, dann mit Wasser aus, fällt im Filtrate die Schwefelsäure mit ein wenig Chlorbaryum, dann Baryt und Kalk durch kohlen-saures Ammon und bestimmt die Alkalien als Chlormetalle §. 153. (16).

b fällt man mit Chlorbaryum und bestimmt die Schwefelsäure wie üblich (§. 132. I. 1.).

c dient zur Bestimmung etwa anwesenden Chlorwasserstoffs nach §. 141. Bei Anwesenheit von viel organischen Materien zerstört man diese wie in d.

d verdampft man unter Zusatz von etwas im Ueberschuss zugesetztem kohlen-saurem Natron und ein wenig salpetersaurem Kali in einer Platinschale zur Trockne. Den Rückstand glüht man gelinde, weicht ihn mit Wasser auf, spült in ein Becherglas, fügt Salzsäure zu und erwärmt bis sich Alles gelöst hat. Die klare Flüssigkeit versetzt man mit Ammon, dann mit Essigsäure im Ueberschuss, filtrirt das phosphorsaure Eisen-oxyd ab, theilt das Filtrat in zwei gleiche Theile und bestimmt im einen die Phosphorsäure mit Uranlösung gewichtsanalytisch nach §. 134. c. oder — wenn es mehr auf rasche Ausführung als auf hohen Grad von Genauigkeit ankommt — maassanalytisch nach §. 134. f., — im anderen Kalk und Magnesia, §. 154. 6. b. (33).

4. Den in Wasser unlöslichen Rückstand bringt man in eine gewogene Platinschale, fügt die Asche des Filters hinzu, trocknet bei 180° C. und wägt. Man erfährt so zunächst die Gesamtmenge der von Wasser ungelöst gebliebenen Stoffe. Glüht man jetzt gelinde bei Luftzutritt, bis alle organische Materie und Kohle verbrannt ist, so ergibt sich aus der Gewichtsabnahme deren Menge.

5. Den in 4. erhaltenen Rückstand kocht man mit verdünnter Salz-

säure, verdünnt nach längerer Einwirkung mit Wasser, filtrirt, bringt das Filtrat mittelst des Waschwassers auf 1/4 Liter und trocknet den Rückstand.

6. Von der in 5. erhaltenen salzsauren Lösung misst man 50 und 100 CC. ab. In ersteren bestimmt man die Schwefelsäure, in letzteren phosphorsaures Eisenoxyd (wenn solches zugegen), Kalk, Magnesia und Phosphorsäure nach den 3. b. und d. angegebenen Methoden.

7. Den in Salzsäure unlöslichen Rückstand trocknet, glüht und wägt man. Er ist gewöhnlich nur Sand, Thon und Kieselsäure. Der Sicherheit wegen kocht man ihn aber mit stärkerer Salzsäure und beachtet, ob diese noch etwa Gyps auflöst, der dann in der Auflösung zu bestimmen wäre. Im unlöslichen Rückstande kann Kieselsäure von Thon und Sand nach §. 236 geschieden werden.

8. In 0,8 bis 1,0 Grm. des Superphosphates bestimmt man endlich den Gehalt an Stickstoff (§. 187). In der Zusammenstellung ist der Stickstoffgehalt nur als nähere Bestimmung bei den organischen Materien, in denen er schon inbegriffen ist, aufzuführen.

9. Findet sich ein Ammonsalz im Superphosphat, so bestimmt man das Ammoniak nach §. 99. 3. a.

Was die Darstellung der Resultate betrifft, so gewährt die folgende Art einen recht guten Ueberblick.

		Gehalt an wasserfreier Phosphorsäure.	Gehalt an Stickstoff.
In Wasser leicht lösliche Bestandtheile	Phosphorsäurehydrat (3 HO, PO <sub>5</sub> ) 16,15 Kalk . . . Magnesia Eisenoxyd Kali . . .	11,70	—
	durch die freie Phosphorsäure gelöst, beziehungsweise damit verbunden	0,50	—
In Wasser schwer lösliche Bestandtheile	Schwefelsaurer Kalk (CaO, SO <sub>3</sub> + 2 aq.) . . . . .	42,00	—
In Säuren lösliche Bestandtheile	Phosphorsäure . . . . . Kalk . . . Magnesia Eisenoxyd	2,19 1,01	— —
	mit der Phosphorsäure zu mehr od. weniger basischen Salzen verbunden		
In Säuren unlösliche Bestandtheile . . .	Thon und Sand . . . . .	2,49	—
Organische Bestandtheile und Kohle. . .		6,51	0,41
Feuchtigkeit . . . . .		29,15	—
		100,00	13,89
			0,41

Man erkennt, dass man bei der Berechnung die in Lösung und Rückstand gefundenen Mengen Schwefelsäure auf Gyps berechnet und die Gypsmengen addirt. Der in der Lösung und im Rückstande übrig bleibende, d. h. nicht an Schwefelsäure gebundene Kalk wird alsdann aufgeführt wie angegeben. Ist das Superphosphat mit Schwefelsäure und Salzsäure bereitet, so ist das in die Wasserlösung übergehende Chlor auf Chlorcalcium zu berechnen, und der ihm entsprechende Kalk sammt dem an Schwefelsäure gebundenen abzuziehen von dem im Ganzen in der Wasserlösung gefundenen. Der Rest ist dann als durch Phosphorsäure gelöst, beziehungsweise damit verbunden, aufzuführen.

### E. Analyse der Knochenkohle.

#### §. 272.

Die Knochenkohle dient in sehr ausgedehntem Maasse zur Entfärbung und Entkalkung des Dünns- und Dicksaftes bei der Runkelrübenzuckerfabrikation, sowie bei dem Raffiniren der Lösung des Colonial-Rohzuckers. Frisch bereitet ein Gemenge von Knochenerde mit 7 bis 10 Proc. Kohle darstellend, nimmt sie beim Gebrauch Kalk, Farbstoff, Schleim etc. auf, von denen sie bei dem Verfahren der Wiederbelebung durch Waschen, Behandlung mit Salzsäure, nochmaliges Waschen, Trocknen und Glühen befreit wird. Ist sie endlich gänzlich ausgenutzt, so geht sie in die Düngerefabriken über und wird dort meist zur Darstellung von Superphosphat verwandt. Da durch die vielen Operationen die Knochenkohle wesentlich verändert und mannigfach verunreinigt wird, so kommt sie von sehr ungleichem Gehalte in den Handel, und ihr Werth kann nur durch eine Analyse festgestellt werden. — Ist dies ein Grund, welcher die Knochenkohle häufig den analytischen Laboratorien zuführt, so kommt hierzu noch ein anderer, welcher eine stete Prüfung der wiederzubelebenden Knochenkohle in den Zuckerfabriken erforderlich macht. Um nämlich bestimmen zu können, wieviel Salzsäure beim Wiederbeleben der Kohle zu verwenden ist, muss man die Menge des nicht an Phosphorsäure gebundenen Kalks (der in der Regel als kohlen-saurer Kalk vorhanden ist) in jedem einzelnen Falle bestimmen.

Ich bespreche im Folgenden zuerst die gewöhnliche Methode der Analyse der Knochenkohle und sodann das Scheibler'sche Verfahren, welches gegenwärtig in den Zuckerfabriken meistens angewandt wird, um die Menge des kohlen-sauren Kalks in der Knochenkohle zu bestimmen.

1. Man trocknet etwa 2 bis 3 Grm. bei 160° bis 180° C. und bestimmt aus der Gewichtsabnahme den Gehalt an Feuchtigkeit.

2. Man löst 5 Grm. in der Kochflasche *a* des S. 367 abgebildeten Apparates und bestimmt die Kohlensäure nach dem dort angegebenen Verfahren.

3. Man filtrirt die in 2. erhaltene Lösung durch ein bei 100° C. getrocknetes und gewogenes Filter, wäscht den Rückstand aus, trocknet, wägt und erfährt so die Summe der Kohle, der unlöslichen organischen Stoffe und der in Salzsäure unlöslichen mineralischen Verunreinigungen (Sand und Thon). Man glüht alsdann das getrocknete Filter bei Luftzutritt, erhält so Sand und Thon als Rückstand und findet die Menge der Kohle und der unlöslichen organischen Materien aus der Differenz.

4. Das in 3. erhaltene Filtrat bringt man auf 250 CC. und bestimmt in 100 CC. Eisen, Kalk, Magnesia und Phosphorsäure, in 50 CC. etwa anwesende Schwefelsäure und in den letzten 100 CC. etwa anwesende Alkalien nach §. 259.

5. Eine weitere abzuwägende Menge der Knochenkohle löst man in verdünnter Salpetersäure, verdünnt und bestimmt im Filtrate etwa vorhandenen Chlorwasserstoff.

### §. 273.

Zur Bestimmung des kohlen-sauren, beziehungsweise des kohlen-sauren und freien Kalks in der Knochenasche, wird, wie erwähnt, in den Fabriken gewöhnlich das gasvolumetrische Verfahren von Scheibler\*) angewandt.

Der dazu dienende sinnreich construirte Apparat ist in Fig. 186 dargestellt. In *A* wird das zu zersetzende kohlen-saure Salz gebracht. Die Zersetzung geschieht durch Heben der Flasche, weil alsdann die in dem anfangs aufrechtstehenden Guttaperchacylinder *S* befindliche Salzsäure ausfließt. Der Glasstopfen auf *A* ist gut eingeschliffen und gefettet, so dass er vollkommen luftdicht schließt; er ist in der Mitte durchbohrt und enthält in der Oeffnung eine kurze eingekittete Glasröhre. Die entbundene Kohlen-säure gelangt durch diese, den Schlauch *r* und eine in die eine Bohrung des Stopfens der Flasche *B* eingekittete Glasröhre in die mit letzterer luftdicht verbundene, in der Flasche *B* befindliche Blase *K* von post-papierdünnem Kautschuk. Die andere seitliche Bohrung des Stopfens der Flasche *B* ist durch einen Kautschukschlauch mit Quetschhahn geschlossen, die mittlere mit dem Glasrohre *u* verbunden. Letzteres führt zu dem Gasmess-apparat. Derselbe besteht aus der graduirten, in halbe CC. eingetheilten, 150 CC. fassenden Glasröhre *C*, welche in der aus der Figur ersichtlichen Art mit der gleichweiten nicht eingetheilten Röhre *D* verbunden ist. In dem Gummistopfen am unteren Ende der letzteren befindet sich eine zweite kurze Glasröhre, die durch den mit Quetschhahn geschlossenen kurzen Kautschukschlauch *P* mit der in die Flasche *E* eingekitteten, fast bis zum Boden derselben reichenden Glasröhre verbunden ist. In den zweiten Tubulus der Flasche *E*

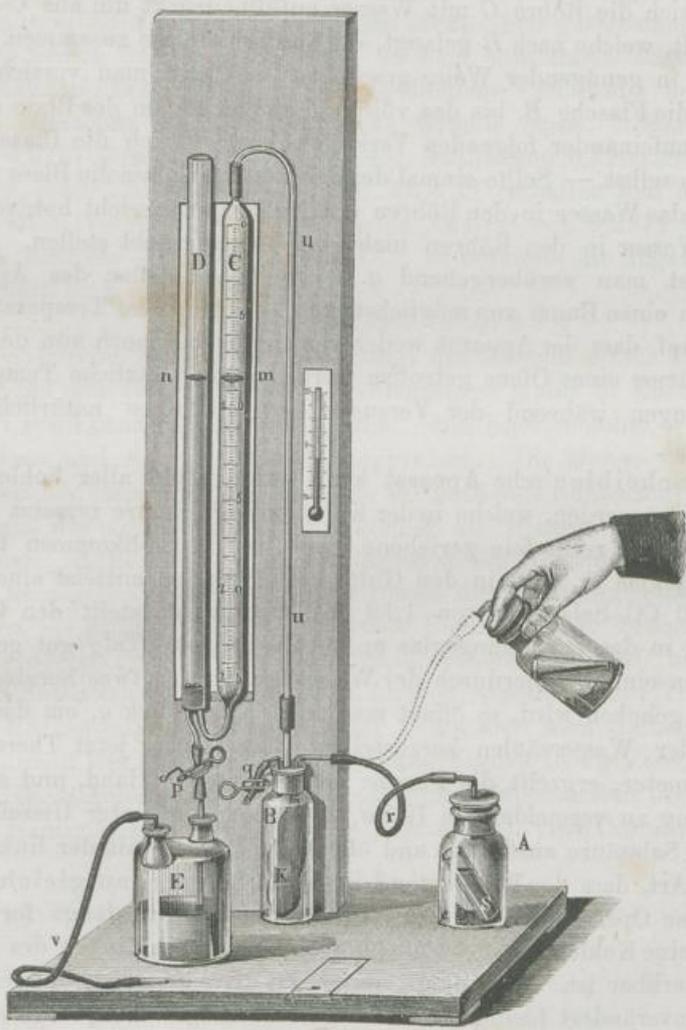
\*) Anleitung zum Gebrauche des Apparates zur Bestimmung der kohlen-sauren Kalkerde in der Knochenkohle etc. von Dr. C. Scheibler, als Manuscript gedruckt, Berlin 1862.

ist ein  
festigt  
fließt d  
man in  
Quetsch  
lirtem V

Da  
A, dauer  
Holzstati  
tiv trägt  
Jede  
Fresen

ist ein kurzes Glasrohr gekittet, an welches der Kautschukschlauch *v* befestigt ist. Die Flasche *E* ist das Wasserreservoir; öffnet man *P*, so fließt das in den Röhren *D* und *C* enthaltene Wasser nach *E* ab, bläst man in *v*, so steigt das in *E* enthaltene Wasser durch den geöffneten Quetschhahn *P* in den Röhren auf. *E* wird anfangs durch *D* mit destillirtem Wasser fast angefüllt.

Fig. 186.



Da alle Theile des Apparates, mit Ausnahme des Zersetzungsglases *A*, dauernd verbunden bleiben, so ist es zweckmässig, dieselben an dem Holzstativ mittelst geeigneter Metallfassungen zu befestigen. Dieses Stativ trägt zugleich ein Thermometer.

Jeden Versuch beginnt man damit, die Röhren *C* und *D* bis zum Null-

punkt mit Wasser zu füllen. Es geschieht, wie erwähnt, durch kräftiges Einblasen von Luft in *v*, wobei der Stöpsel von *A* abgenommen wird. Sobald die Wassersäule etwas über dem Nullpunkte steht, schliesst man *P* und lässt alsdann durch leichtes Oeffnen desselben Wasser abtropfen, bis der Zweck erreicht ist. Dass man beim Einblasen von Luft in *v* und dem Handhaben des Quetschhahns einige Vorsicht anwenden muss, ist selbstverständlich, denn stiege das Wasser durch *u* nach *B*, so müsste der ganze Apparat auseinandergenommen und das Wasser wieder entfernt werden. — Während sich die Röhre *C* mit Wasser anfüllt, drückt die aus *C* entweichende Luft, welche nach *B* gelangt, die Kautschukblase zusammen. Sollte dies nicht in genügender Weise geschehen, so bläst man vorsichtig bei *q* Luft in die Flasche *B*, bis das völlige Zusammenfallen der Blase erreicht ist. Bei aufeinander folgenden Versuchen entleert sich die Blase immer wieder von selbst. — Sollte einmal der Fall eintreten, dass die Blase entleert ist, bevor das Wasser in den Röhren den Nullpunkt erreicht hat, so würde sich das Wasser in den Röhren nicht ins Gleichgewicht stellen. In dem Falle öffnet man vorübergehend *q*. — Beim Aufstellen des Apparates wähle man einen Raum von möglichst constant bleibender Temperatur und achte darauf, dass der Apparat weder von der Sonne, noch von der strahlenden Wärme eines Ofens getroffen werde, denn plötzliche Temperaturveränderungen während der Versuche beeinträchtigen natürlich deren Genauigkeit.

Der Scheibler'sche Apparat kann zur Analyse aller kohlensauren Salze benutzt werden, welche in der Kälte durch Salzsäure zersetzt werden. Man bringt die recht fein geriebene Probe in das vollkommen trockene Zersetzungsglas *A*, füllt in den Guttaperchacylinder mittelst einer Messpipette 10 CC. Salzsäure von 1,12 specif. Gewicht, stellt den Cylinder vorsichtig in das Zersetzungsglas und dreht den mit Talg gut gefetteten Glasstopfen ein. Da hierdurch der Wasserstand in *C* etwas herabgedrückt und in *D* gehoben wird, so öffnet man einen Augenblick *q*, um das Gleichgewicht der Wassersäulen herzustellen. Man notirt jetzt Thermometer und Barometer, ergreift die Flasche mit der rechten Hand, und zwar um Erwärmung zu vermeiden am Halse, hebt sie, lässt unter Umschwenken vorsichtig Salzsäure ausfliessen und öffnet gleichzeitig mit der linken Hand *P* in der Art, dass der Wasserstand in den Röhren genau gleiche Höhe hält; diese Operationen werden ununterbrochen so lange fortgesetzt, als noch eine Kohlensäureentwicklung und somit ein Sinken des Wassers in *C* bemerkbar ist. Erst dann, wenn das Niveau während einiger Sekunden unverändert bleibt, ist der Versuch beendigt. Man sorgt nunmehr dafür, dass der Wasserstand in *C* und *D* genau gleiche Höhe hat, liest den Wasserstand ab und beobachtet, ob die Temperatur sich nicht verändert hat. Ist sie constant geblieben, so bezeichnen die abgelesenen CC. die entwichene Kohlensäure; da aber noch ein kleiner Theil derselben in der Salzsäure gelöst geblieben ist, so ist hierfür eine Correction anzubringen. Scheibler hat die geringe Menge der bei mittlerer Temperatur

in d  
lässt  
0,8 C  
und  
der  
sind

mit  
welc  
lensa  
nete  
Verh  
den  
aus  
säur  
dens  
nach  
Dolo

0,10

fährt  
troch  
zu w  
3 Gr  
werd  
gen  
belle  
abge  
einer  
den  
den

und

in den 10 CC. Salzsäure gelöst bleibenden Kohlensäure bestimmt, und lässt auf Grund seiner Versuche zu dem abgelesenen Volum Kohlensäure 0,8 CC. hinzuzählen, ehe die entsprechenden Reductionen auf 0° C., 760<sup>mm</sup> und trockenen Zustand (vergl. §. 198) vorgenommen werden. Für 1000 CC. der auf diese Weise auf die Normalverhältnisse reducirten Kohlensäure sind schliesslich 1,97146 Grm. in Rechnung zu bringen.

Will man alle Correctionen ersparen, so kann man jede Versuchsreihe mit einer Feststellung der Relation zwischen erhaltener Kohlensäure (zu welcher die gelöst bleibenden 0,8 CC. hinzuzuzählen sind) und reinem kohlen-saurem Kalk (einer abgewogenen Menge fein geriebenen und getrockneten reinen Kalkspaths) für die an dem bestimmten Tage herrschenden Verhältnisse beginnen und das so gefundene Verhältniss bei den folgenden Versuchen der Berechnung zu Grunde legen. Hätte man z. B. aus 0,2737 Grm. kohlen-saurem Kalk, enthaltend 0,120428 Grm. Kohlen-säure, nach Zufügung der 0,8 CC. 63,8 CC. erhalten und bei einer unter denselben Verhältnissen ausgeführten Analyse von 0,2371 Grm. Dolomit, nach Zufügen der 0,8 CC., 57,3 CC., so enthielte die abgewogene Menge Dolomit nach dem Ansatz

$$63,8 : 0,120428 = 57,3 : x$$

0,10816 Grm. Kohlensäure und somit der Dolomit 45,62 Proc.

Bei der Bestimmung des kohlen-sauren Kalks in Knochenkohle verfährt man ganz in derselben Weise. Die Knochenkohle wird zuvor getrocknet und möglichst fein zerrieben. Die Menge derselben ist so zu wählen, dass man eine nicht zu kleine Menge Kohlensäure erhält; etwa 3 Grm. der getrockneten Kohle können als richtige Quantität betrachtet werden. Scheibler hat seinem Apparat ein Normalgewicht zum Abwägen beigegeben und seinem Schriftchen die Rechnungen abkürzende Tabellen. — Enthält eine Knochenkohle Kalkhydrat, so befeuchtet man die abgewogene Probe in einem Porzellanschälchen mit 10 bis 20 Tropfen einer Auflösung von kohlen-saurem Ammon, verdampft zur Trockne, erhitzt den Rückstand etwas stärker (aber keineswegs zum Glühen) und bringt den Inhalt des Schälchens alsdann ohne Verlust in die Zersetzungsflasche.

Die Resultate fallen bei aufmerksamem Arbeiten sehr übereinstimmend und richtig aus, und in kurzer Zeit lassen sich viele Prüfungen ausführen.

## VI. Analyse der atmosphärischen Luft.

### §. 274.

Bei der Analyse der atmosphärischen Luft kommen gewöhnlich nur folgende Bestandtheile derselben in Betracht: Sauerstoff, Stickstoff, Kohlensäure und Wasserdampf. Bestimmungen ihres höchst geringen Gehaltes an Ammoniak und anderen Gasen, von denen manche in unendlich kleinen Spuren wohl stets in derselben enthalten sind, kommen nur ausnahmsweise vor.

Es scheint mir nicht im Einklange mit der Tendenz des vorliegenden Werkes, alle die Methoden aufzunehmen, welche bei den ausgezeichneten neueren Arbeiten von Brunner, Bunsen, Dumas und Bous-singault, Regnault und Reiset und Anderen benutzt worden sind, und denen wir die genauere Kenntniss der Zusammensetzung unserer Atmosphäre verdanken. Ich würde denselben nichts hinzuzufügen haben, und es hat somit wenig Zweck, die sie enthaltenden Originalabhandlungen hier nochmals auszuziehen, zumal treffliche Beschreibungen der fraglichen Methoden sowohl im ausführlichen Handbuche der analytischen Chemie von H. Rose, Bd. II, S. 853, als auch in Graham-Otto's ausführlichem Lehrbuche der Chemie, Bd. II, Abth. 1, S. 102 ff., im Handwörterbuche der Chemie von Liebig, Poggendorff und Wöhler, 2. Aufl. Bd. II, S. 431 ff. und in Bunsen's „gasometrischen Methoden“ enthalten sind.

Ich begnüge mich daher hier damit, diejenigen Methoden zu beschreiben, welche man am besten anwenden wird, wenn atmosphärische Luft im Hinblick auf medicinische oder technische Zwecke analysirt werden soll.

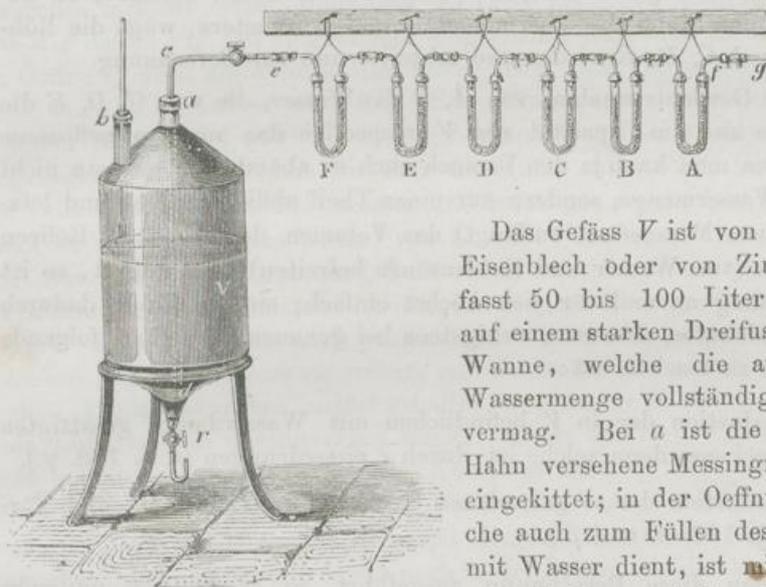
## A. Bestimmung des Wassergehaltes und der Kohlensäure.

## §. 275.

Man führte früher diese Bestimmungen in der Regel nach der Methode aus, welche Brunner zuerst eingeschlagen hat, d. h. man saugte mittelst eines Aspirators ein abzumessendes Volumen Luft mit hinlänglicher Langsamkeit durch Apparate, welche mit Substanzen gefüllt waren, geeignet den Wasserdampf und die Kohlensäure zurückzuhalten, und bestimmte deren Menge aus der Gewichtszunahme der Apparate.

Fig. 187 stellt einen Aspirator dar, wie er von Regnault empfohlen ist.

Fig. 187.



Das Gefäß *V* ist von verzinktem Eisenblech oder von Zinkblech; es fasst 50 bis 100 Liter und steht auf einem starken Dreifusse in einer Wanne, welche die ausfliessende Wassermenge vollständig zu fassen vermag. Bei *a* ist die mit einem Hahn versehene Messingröhre *c* fest eingekittet; in der Oeffnung *b*, welche auch zum Füllen des Apparates mit Wasser dient, ist mittelst eines mit Wachs getränkten Korkes ein

bis in die Hälfte von *V* ragendes Thermometer luftdicht befestigt.

Die mit einem Hahn versehene Ausflussröhre *r* ist etwas aufwärts gebogen, damit niemals Luft von unten eintreten kann. Die Capacität des ganzen Gefässes ist ein für alle Mal dadurch ermittelt, dass man aus dem ganz gefüllten das Wasser in Messgefässe hat auslaufen lassen. Das Ende der Röhre *c* ist mit der Röhre *F*, ebenso wie die Röhren *A* bis *F* unter einander, durch Kautschukröhren luftdicht verbunden. *A*, *B*, *E* und *F* sind mit kleinen, mit concentrirter reiner Schwefelsäure befeuchteten Glasstückchen angefüllt, *C* und *D* mit feuchtem Kalkhydrate\*). Mit *A*

\*) Ich habe diese Füllungsweise der Röhren in Betreff des Kalks, entsprechend den ursprünglichen Angaben Brunner's, wieder adoptirt, statt der Kalilauge auf

ist endlich ein langes Rohr verbunden, welches bis zu dem Orte führt, von dem die zu analysirende Luft entnommen werden soll. Die Korke der Röhren sind übersiegelt. Die Röhren *A* und *B* sind bestimmt, der Luft ihre Feuchtigkeit zu entziehen; sie werden zusammen gewogen. Ebenso werden *C*, *D* und *E* zusammen gewogen. *C* und *D* nehmen die Kohlensäure, *E* den Wasserdampf auf, der durch die trockene Luft dem Kalkhydrat entzogen wird. *F* braucht nicht gewogen zu sein; es dient nur, um *E* dagegen zu schützen, dass nicht Wasserdampf aus *V* in die Röhre gelangt.

Nachdem der Aspirator ganz gefüllt ist, verbindet man *c* mit *F* und somit mit dem ganzen Röhrensysteme, und lässt dann durch richtiges Oeffnen des Hahns *r* das Wasser langsam ausfließen. Da sich die Druckhöhe der Wassersäule fortwährend vermindert, so muss man den Hahn von Zeit zu Zeit ein wenig mehr öffnen, damit das Wasser mit annähernd gleicher Geschwindigkeit abflüsse. Hat sich das Gefäss entleert, so bemerkt man den Stand des Thermometers und Barometers, wägt die Röhren *A*, *B* und *C*, *D*, *E* wieder und schreitet nun zur Berechnung.

Da die Gewichtszunahme von *A*, *B* das Wasser, die von *C*, *D*, *E* die Kohlensäure und die Capacität von *V* (respective das aus *V* abgeflossene Wasser, denn man kann ja den Versuch auch so abändern, dass man nicht die ganze Wassermenge, sondern nur einen Theil abfließen lässt und letzteren in einem Messgefässe auffängt) das Volumen der durch die Röhren gestrichenen (von Wasser und Kohlensäure befreiten) Luft angibt, so ist die Berechnung an und für sich höchst einfach; sie wird nur dadurch etwas ausgedehnter, dass man, wenigstens bei genauen Versuchen, folgende Correcturen zu machen hat:

*α.* Reduction der in *V* befindlichen mit Wasserdampf gesättigten Luft auf trockene; denn solche ist durch *c* eingedrungen (s. §. 198. *γ*).

*β.* Reduction der so gefundenen trockenen Luft auf 0° C. und Normaldruck (§. 198. *α.* und *β*).

Hat man diese Berechnung ausgeführt, so ergibt sich nunmehr das Gewicht der in *V* eingedrungenen Luft (denn 1000 CC. trockener Luft von 0° C. und Normaldruck wiegen 1,29366 Grm.), und da auch Kohlensäure und Wasser gewogen worden sind, so lässt sich jetzt deren

---

Bimssteinstücken enthaltenden Röhren, weil, wie Hlasiwetz (Chem. Centralbl. 1856, S. 575) gezeigt hat, die Kalilauge nicht nur Kohlensäure, sondern auch Sauerstoff absorbiert, worauf bekanntlich H. Rose schon früher hingewiesen hatte. Ich ziehe mit Pettenkofer (Sitzungsber. der bayer. Akad. 1862. II. Heft 1. S. 59) als Absorptionsmittel für Wasser die concentrirte Schwefelsäure vor. Die Angabe von Hlasiwetz, dass dieselbe auch Kohlensäure aufnehme, fand ich nicht bestätigt. Chlorcalcium trocknet die Luft nicht ganz vollständig, auch wird aus demselben nach Hlasiwetz eine dem Ozongehalt der Luft entsprechende Spur Chlor weggeführt (a. a. O. S. 517).

Menge  
Volum

Da

den Ge

mindest

inhalt

lichst t

bevor r

säure,

Wasser

Z

weit b

a.

tes un

Versuc

cher w

ten Oe

lange,

in eine

ausgez

und v

Theil

neigt

des Ro

geführ

Kölbel

in der

Liter

röhre

Röhre

lensäu

gewas

ter be

sung

des e

1 Aeq

zu ers

Fällu

Baryt

innere

Spalte

zu las

Menge in Gewichtsprocenten, oder, wenn man sämtliche Gewichte auf Volumina berechnet, auch in Volumprocenten ausdrücken.

Da Gewicht und Volumen der Absorptionsapparate im Verhältniss zu den Gewichtszunahmen, welche sie erfahren, gross sind, so muss man mindestens 25,000 CC. Luft hindurchsaugen, auch beim Wägen den Luftinhalt des Gehäuses der Wage durch grössere Chlorcalciummengen möglichst trocken erhalten und die Apparate erst längere Zeit daselbst lassen, bevor man wägt. Im anderen Falle entstehen, namentlich bei der Kohlensäure, deren Menge im Durchschnitt 10 Mal geringer ist als die des Wasserdampfes, bedeutende Fehler, vergl. Hlasiwetz (a. a. O.).

Zur genaueren Bestimmung der Kohlensäure eignet sich daher weit besser eine der beiden folgenden Methoden.

a. Von Fr. Mohr vorgeschlagenes, von H. v. Gilm\*) angewandtes und genau geprüftes Verfahren. Der Letztere saugte bei seinen Versuchen mittelst eines mindestens 30 Liter fassenden Aspirators, welcher wie der in Fig. 187 abgebildete eingerichtet war, aber in einer dritten Oeffnung noch ein kleines Manometer trug, Luft durch eine 1 Meter lange, etwa 15 Millimeter weite Glasröhre. Dieselbe war am unteren Ende in einem Winkel von  $140^{\circ}$  bis  $150^{\circ}$  gebogen, oben in eine dünne Röhre ausgezogen. Man füllte sie bis über die Hälfte mit groben Glasstücken und vollkommen klarem Barytwasser und befestigte sie so, dass der lange Theil des Rohres in einem Winkel von  $8^{\circ}$  bis  $10^{\circ}$  zu der Horizontalen geneigt war. Die zu untersuchende Luft wurde am nicht ausgezogenen Ende des Rohres durch eine mittelst eines Korks eingesetzte enge Glasröhre eingeführt. Zwischen dieser Absorptionsröhre und dem Aspirator waren zwei Kölbchen mit Barytwasser eingefügt, zur Controle, dass alle Kohlensäure in dem Absorptionsrohre zurückgehalten worden. — Nachdem etwa 60 Liter Luft langsam durchgesogen waren, wurde der in der Absorptionsröhre gebildete kohlensaure Baryt bei Abschluss der Luft abfiltrirt, und die Röhre wie der Filterinhalt zuerst mit destillirtem Wasser, welches mit kohlensaurem Baryt gesättigt war, dann mit ausgekochtem reinem Wasser ausgewaschen. Schliesslich wurde der noch in der Röhre, wie der auf dem Filter befindliche kohlensaure Baryt in verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung zur Trockne verdampft, der Rückstand gelinde geglüht, das Chlor des entstandenen Chlorbaryums nach §. 141. b.  $\alpha$ . bestimmt und für je 1 Aeq. Chlor 1 Aeq. Kohlensäure in Rechnung gebracht. — Wie leicht zu ersehen, kann man auch den Barytgehalt der salzsauren Lösung durch Fällung mit Schwefelsäure bestimmen. — Zum Abfiltriren des kohlensauren Baryts bediente sich v. Gilm eines Doppeltrichters (Fig. 188 a. f. S.); der innere Kork hat ausser der Bohrung für den Trichter noch eine seitliche Spalte, um die Luft des äusseren Trichters und der Flasche communiciren zu lassen.

\*) Chem. Centralbl. 1857. S. 760.

Da bei der beschriebenen Absorptions-Vorrichtung die Luft eine Flüssigkeitssäule durchbrechen muss, so ist das Manometer zur Feststellung des

Fig. 188.



wahren Luftvolumens erforderlich, sein Stand wird von dem herrschenden Barometerstande abgezogen.

Fr. Mohr\*) empfiehlt als Absorptionsflüssigkeit jetzt eine Auflösung von Baryt in Kalilauge. Um sie zu bereiten, bringt man Barytkrystalle in schwache Kalilauge, löst durch Erwärmen und filtrirt von dem stets entstehenden geringen Niederschlage von kohlen saurem Baryt ab. Das klare Filtrat ist somit schon mit kohlen saurem Baryt gesättigt; auch lässt Mohr jetzt keine Glasstücke mehr in die Röhre bringen.

Diese Methode lieferte bei den von Gilm'schen Versuchen sehr übereinstimmende Resultate.

Nichtsdestoweniger ist die Methode mit einer Fehlerquelle behaftet. Filtrirt man nämlich klares Barytwasser bei möglichst vollständigem Luftabschluss durch ein Filter und wäscht mit Wasser aus, bis im Filtrat kein Baryt mehr nachweisbar ist, giesst dann verdünnte Salzsäure auf das Filter und verdampft das so erhaltene Filtrat, so erhält man eine geringe Menge Chlorbaryum, entsprechend der kleinen Menge Baryt, welche das Papierfilter zurückgehalten hatte. Bekanntlich hat schon Al. Müller auf die Fähigkeit des Filtrirpapiers Baryt zu binden aufmerksam gemacht\*\*).

#### b. Verfahren von M. Pettenkofer\*\*\*).

*α. Grundlage und Erfordernisse.* Das Pettenkofer'sche Verfahren besteht darin, dass man auf eine bestimmte Menge Barytwasser, dessen Stärke durch Oxalsäurelösung von bekanntem Gehalte bestimmt ist, ein bekanntes Volumen Luft in der Weise wirken lässt, dass deren Kohlensäure vollständig von dem Baryt gebunden wird. Man giesst alsdann das Barytwasser in einen Cylinder aus, lässt es bei Luftabschluss absitzen, nimmt einen aliquoten Theil der klaren Flüssigkeit heraus und bestimmt wieder ihren Gehalt an gelöstem Baryt. Berechnet man denselben vom Theil aufs Ganze, so ist die Differenz der Oxalsäure, welche man zu gleichen Mengen Barytwasser vor und nach der Einwirkung der Kohlensäure gebraucht hat, der Ausdruck für die an den Baryt getretene, also für die vorhanden gewesene Kohlensäure.

Zur Absorption grösserer Kohlensäuremengen stellt man sich ein Barytwasser dar, welches im Liter 21 Grm. krystallisirtes Barythydrat †)

\*) Lehrbuch der Titrirmethode, zweite Aufl. Seite 446.

\*\*) Journ. für prakt. Chem. 83. 384.

\*\*\*) Abhandl. der naturw. u. techn. Commission der k. bayer. Akad. der Wiss. II. 1. — Annal. d. Chem. u. Pharm. II. Suppl.-Bd. pag. 1.

†) Das zur Darstellung des Barytwassers zu verwendende Barythydrat darf keine Spur Aetzkali oder Aetznatron enthalten; die geringsten Mengen davon

enthält, — zur Absorption geringerer Kohlensäuremengen dient ein schwächeres im Liter nur etwa 7 Grm. Barythydrat enthaltendes. Von dem stärkeren entspricht 1 CC. etwa 3 Milligrammen Kohlensäure, von dem schwächeren 1 Milligramm. — Die Barytwasser werden in der S. 789 abgebildeten Flasche aufbewahrt. Die Röhren *b* und *c* enthalten Kalilauge auf Bimssteinstücken, die Flasche *d* kann wegbleiben.

Die zur Titrirung des Barytwassers dienende Oxalsäurelösung enthalte 2,8636 Grm. reine, weder verwittrte noch feuchte krystallisirte Oxalsäure\*) im Liter. 1 CC. dieser Lösung entspricht 1 Milligramm Kohlensäure. Weiss man daher die Zahl der Cubikcentimeter Oxalsäurelösung, welche zum Neutralisiren eines Barytwassers erforderlich sind, so weiss man auch, wie viele Milligramme Kohlensäure man dazu nöthig gehabt hätte. — Zur Feststellung der Beziehung zwischen Barytwasser und Oxalsäurelösung bringt man 30 CC. des ersteren in ein Glaskölbchen und lässt aus einer Quetschhahnbürette mit Erdmann'schem Schwimmer die Oxalsäurelösung allmählich zufließen. Die Flüssigkeit wird von Zeit zu Zeit geschüttelt, nachdem man die Mündung des Kölbchens mit dem Daumen verschlossen hat. Als Endreaction benutzt man das Verschwinden der alkalischen Reaction auf empfindlichem Curcumapapier\*\*). Man hört mit dem Zusatze der Oxalsäurelösung auf, sobald ein Tropfen, mit dem Glasstabe auf das Curcumapapier gebracht, keinen braunen Ring mehr veranlasst. War man genöthigt, bei einer ersten Probe zu viele Tropfen zum Behufe der Prüfung herauszunehmen, so betrachtet man das Resultat nur als annäherndes, setzt bei einem zweiten Versuche die Oxalsäuremenge gleich bis auf 1 oder  $\frac{1}{2}$  CC. zu und fängt erst dann an mit Cur-

machen bei Gegenwart von kohlensaurem Baryt die Titrirung unmöglich, da sich die neutralen oxalsauren Alkalien mit den kohlensauren alkalischen Erden umsetzen. Sobald deshalb eine Spur von kohlensaurem Baryt in der Flüssigkeit suspendirt ist (und dieser Fall ist immer vorhanden, wenn ein Barytwasser zur Absorption von Kohlensäure gedient hat und nicht filtrirt worden ist) — reagirt bei Gegenwart der geringsten Spuren von Kali oder Natron die Flüssigkeit in Einem fort alkalisch, weil das mit Oxalsäure neutralisirte Alkali sich sofort mit dem kohlensauren Baryt wieder umsetzt. Ein erneuter Zusatz von Oxalsäure verwandelt das kohlensaure Alkali wieder in oxalsaures, die Flüssigkeit ist einen Augenblick neutral, bis beim Schütteln mit Luft die Kohlensäure entweicht und etwa noch vorhandener kohlensaurer Baryt das oxalsaure Alkali wieder in kohlensaures verwandelt. — Um ein Barytwasser auf Aetzkali zu prüfen, ermittelt man den Gehalt desselben an einer völlig klaren Probe, dann an einer zweiten, der man etwas gefällten reinen kohlensauren Baryt zugesetzt hat. Erfordert die zweite Probe mehr Oxalsäure als die erste, so ist ätzendes Alkali vorhanden. Einem solchen Barytwasser muss man, um es anwenden zu können, etwas Chlorbaryum zusetzen.

\*) Dieselbe wird vollkommen rein erhalten durch Zersetzung oxalsauren Bleioxyds mit verdünnter Schwefelsäure. In Betreff des Trocknens vergl. S. 111.

\*\*\*) Dasselbe ist aus kalkfreiem, ungeleimtem schwedischem Filtrirpapier und mit aus säurefreiem Weingeist dargestellter Curcumatinctur zu bereiten. Man trocknet es in einem dunklen Raum und hebt es gegen Licht geschützt auf. Es sei citronengelb.

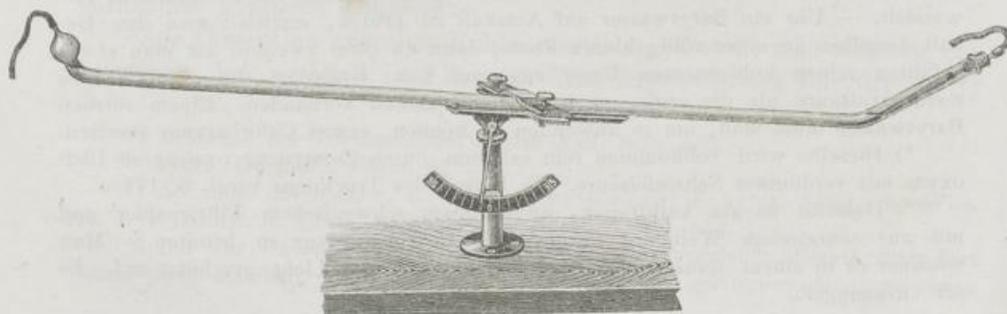
cumapapier zu prüfen. Zwei Proben stimmen bei dieser Vorsicht stets auf  $\frac{1}{10}$  CC. überein. Bei der Empfindlichkeit der Reaction sind alle fremdartige alkalische Stoffe (Aschenstäubchen, Tabackrauch etc.) sorgfältig zu vermeiden.

*β. Ausführung.* Auf der eben genannten Grundlage lässt sich die Bestimmung des Kohlensäuregehaltes der Luft in verschiedener Weise ausführen.

aa. Man füllt eine trockne Flasche mit gut eingeschliffenem Glasstöpsel von etwa 6 Liter Inhalt (deren Capacität genau bestimmt ist) mittelst eines Blasebalges mit der zu untersuchenden Luft, setzt 45 CC. des verdünnten, im Betreff seines Gehaltes genau bekannten Barytwassers hinzu und schwenkt die Flasche ohne heftiges Schütteln zuweilen so, dass das Barytwasser sich auf den Wandungen ausbreitet. Nach etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde ist die Kohlensäure vollständig absorbirt. Man giesst jetzt das trübe Barytwasser in einen Cylinder, lässt es bei gutem Verschluss sich absetzen, nimmt 30 CC. der klaren Flüssigkeit mit einer Pipette heraus, titrirt mit Oxalsäurelösung, multiplicirt das verbrauchte Volumen derselben mit 1,5 (weil man von den ursprünglichen 45 CC. nur 30 CC. zu diesem Versuche genommen hat), zieht die so gefundene Zahl von der bei Titrirung von 45 CC. des frischen Barytwassers enthaltenen ab und erfährt aus der Differenz die Menge des in kohlensauren Baryt übergegangenen Baryts, folglich die Menge der Kohlensäure. Ist die Luft ganz ungewöhnlich reich an Kohlensäure, so bedient man sich des concentrirteren Barytwassers.

bb. Man leitet auf eine geeignete Art ein zu messendes Volumen der zu untersuchenden Luft durch eine Röhre oder durch zwei Röhren, welche gemessene Mengen des titrirten Barytwassers enthalten und beendet den Versuch in der in aa. beschriebenen Weise. — In der Regel wird man sich zum Durchleiten eines bestimmten Luftvolumens eines Aspirators (S. 901) bedienen; Pettenkofer trieb bei seinen Versuchen mit dem Respirationsapparat die Luft mittelst kleiner Quecksilberpumpen erst durch die Röhren, dann durch kleine Compteurs, um die Luftmengen zu messen. Die Form und Aufstellungsweise der Röhren ergibt sich aus Fig. 189. Er wandte zwei solcher Röhren an; die erste war 1 Meter,

Fig. 189



die zw  
mit den  
mit Kau  
durch Z  
constant  
nen Lu  
chenden  
sich mi  
grössere  
eine bes

B  
Im  
schlag  
der Luf  
Da  
gemach  
mächtig

1.  
starke  
Theil d  
Letzter  
S. 592)

2.  
demsel  
licher C  
Fig.

selben  
und lie  
ab. W  
schwun

\*)

die zweite 0,3 Meter lang mit Barytwasser gefüllt, und zwar jene meist mit dem stärkeren, diese mit dem schwächeren. Die Röhren liegen in mit Kautschuk und Kork gefütterten messingenen Haltern und können durch Zeiger, Gradbogen und Stellschrauben in einer gewissen Schräge constant erhalten werden. Man wählt die Schräge so, dass die einzelnen Luftblasen, welche durch den bis über die Biegung des Rohres reichenden engen Schlauch an dem kurzen Schenkel des Rohres eintreten, sich mit der erforderlichen Geschwindigkeit fortbewegen, ohne sich zu grösseren Blasen zu vereinigen. Durch die Bewegung der Gasblasen wird eine beständige Mischung des Barytwassers erzielt.

### B. Bestimmung des Sauerstoffs und Stickstoffs.

#### §. 276.

Im Hinblick auf das oben Gesagte nehme ich von den vielen in Vorschlag gekommenen Methoden zur Bestimmung des Sauerstoffgehaltes der Luft hier nur eine einzige und zwar das Verfahren von v. Liebig\*) auf.

Dasselbe gründet sich auf die von Chevreul und von Döbereiner gemachte Beobachtung, dass Pyrogallussäure in alkalischen Lösungen ein mächtiges Bestreben hat, Sauerstoff zu absorbiren.

1. Man füllt eine 30 CC. fassende, in  $\frac{1}{5}$  oder  $\frac{1}{10}$  CC. getheilte starke Messröhre zu  $\frac{2}{3}$  mit der zu untersuchenden Luft. Der übrige Theil der Röhre ist mit Quecksilber gefüllt und durch solches gesperrt. Letzteres befindet sich in einem hohen oben erweiterten Cylinder (Fig. 124, S. 592).

2. Man misst das abgeschlossene Luftvolumen (§. 12). — Soll in demselben die Kohlensäure bestimmt werden, was nur dann mit hinlänglicher Genauigkeit geschehen kann, wenn die Quantität derselben einige

Fig. 190. Procente beträgt, so trocknet man zunächst die Luft durch



eine eingebrachte Chlorcalciumkugel (§. 16) und misst erst dann. Soll die Kohlensäure nicht bestimmt werden, so bleibt diese Operation weg. — Man bringt nun mit Hülfe einer Pipette mit aufwärts gekrümmter Spitze (Fig. 190)  $\frac{1}{40}$  bis  $\frac{1}{50}$  des Volumens der Luft Kalilauge von 1,4 specif. Gewicht (1 Thl. trockenes Kalihydrat auf 2 Thle. Wasser) in die Messröhre, vertheilt durch rasches Auf- und Niederbewegen derselben die Kalilauge über die ganze innere Fläche der Röhre (Seite 592) und liest, wenn keine Raumverminderung mehr erfolgt, die Volumabnahme ab. War die Luft vorher durch Chlorcalcium getrocknet, so gibt das verschwundene Luftvolumen die Kohlensäuremenge in der Luft an, im ande-

\*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 77. 107.

ren Falle deswegen nicht, weil die starke Kalilauge Wasserdampf absorbiert.

3. Nachdem die Kohlensäure entfernt ist, bringt man in dieselbe Röhre, mittelst einer zweiten ähnlichen Pipette, eine Auflösung von Pyrogallussäure, welche 1 Grm. Pyrogallussäure in 5 bis 6 CC. Wasser enthält\*), und zwar die Hälfte von dem Volumen der Kalilauge. Man verfährt wie vorher bei der Bestimmung der Kohlensäure, d. h. man sucht durch Schütteln die gemengten Flüssigkeiten auf der inneren Oberfläche der Messröhre zu verbreiten, und misst sodann, wenn keine Absorption mehr wahrgenommen wird, die Menge des zurückgebliebenen Stickstoffes.

4. Durch die Mischung der Pyrogallussäure-Lösung mit der Kalilauge wird diese verdünnt, und es entsteht ein Fehler durch die Veränderung ihrer Tension; aber derselbe ist so klein, dass er ohne bestimmbaren Einfluss auf das Resultat ist. Er lässt sich übrigens leicht beseitigen, wenn man nach der Absorption des Sauerstoffgases ein dem Wassergehalt der Pyrogallussäurelösung entsprechendes Stückchen festes Kalihydrat in die Röhre bringt.

5. Eine Ungenauigkeit geht ferner bei dem beschriebenen Verfahren daraus hervor, dass, wegen der Adhäsion der Flüssigkeiten an den Wänden der Messröhre, die Gasvolumina nicht absolut genau abgelesen werden können. Bei vergleichenden Analysen lässt sich der Einfluss dieser Fehlerquelle ziemlich vollständig beseitigen, wenn man nahezu gleiche Luftvolumina der Analyse unterwirft\*\*).

6. Die Uebereinstimmung und Genauigkeit der Resultate der beschriebenen Methode ist trotz der genannten kleinen Fehlerquellen in hohem Grade befriedigend. Bei elf Analysen, welche v. Liebig angeführt hat, sind die grössten Differenzen im Sauerstoffgehalt 20,75 bis 21,03. Die angeführten Zahlen drücken das Resultat aus wie es gefunden wurde, ohne alle Correctionen.

\*) Eine besonders vortheilhafte Methode zur Darstellung der Pyrogallussäure hat v. Liebig angegeben. (Annal. d. Chem. u. Pharm. 101. 47.)

\*\*\*) Es ist bereits Seite 700 angeführt worden, dass Bunsen die Pyrogallussäure zur Absorption des Sauerstoffes in der Weise angewendet, dass er eine Papiermachekugel mit einer alkalischen concentrirten Lösung von pyrogallussaurem Kali tränkt und diese, befestigt an einem Platindraht, in das Gasgemenge einschiebt. Durch diese Art der Anwendung wird die in 5. genannte Fehlerquelle beseitigt.