

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°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 Probelaug auf ihre Richtigkeit.

Obgleich die nach angegebener Art bereiteten Probesäuren sowie die Probelaug 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 Probelaug 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 Laug zu, bis die Flüssigkeit eben blau erscheint. Nach einigen Minuten liest man den Flüssigkeitsstand in beiden Büretten ab, zieht die verbrauchte Natronlaug 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°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.

α . 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;

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

β . 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 *).

γ . 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-

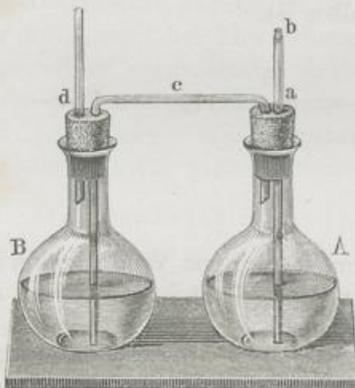
*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 93. 386.

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 (NH_3) bei verschiedenem specifischen Gewichte, nach J. Otto (Temp. 16°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
Lösu
Lösu
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: $[\text{NaO}, \text{S}_2\text{O}_2 + 4 \text{O} (\text{vom chlo-sauren Kali herrührend}) + \text{NaO}, \text{CO}_2 = 2 (\text{NaO}, \text{SO}_3) + \text{CO}_2]$.

*) 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 Kohlensäurem Natron oder Kohlensäurem Kali, denn 100 CC. der Normalsäure, enthaltend $\frac{1}{10}$ Aeq. Säure, würden gerade hinreichen, $\frac{1}{10}$ Aeq. reines (100procentiges) Kohlensäures Natron oder Kohlensäures 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. Kohlensäures 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 Kohlensäuren 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 Kohlensäures Salz vorhanden und kein anderweitiges Kohlensäures 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 verfärbt mit dem eingengten Filtrat nach b. — Bei Gegenwart von Schwefelkalium und Aetzkali verfärbt man wie unter gleichen Umständen bei Soda (s. 2.).

2. Prüfung der Soda.

Man verfärbt 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, schweflig-saures oder unterschweflig-saures 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 kohlensaurem Ammon — die Menge der Kohlensäure und somit des wirklich vorhandenen kohlensauren Alkalis bestimmt. Die Differenz beider Bestimmungen gibt die Menge kohlensauren Alkalis an, welcher das vorhandene kaustische entspricht. Will man das kohlensaure Natron auf wasserfreies Aetznatron berechnen, so ist es mit 0,5849, will man es auf Natronhydrat berechnen, mit 0,7547 zu multipliciren. Kohlensaures 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 kohlensaurem 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 kohlensauren und ätzenden Kalis nach §. 220, und erfährt aus der Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter Normalsäure den Gehalt an ätzendem + kohlensaurem 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 kohlensaurem Kali oder Natron, und zieht man diese Zahlen ab von den in der ersten Portion gefundenen, so gibt die Differenz dasjenige kohlensaure 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 kohlensauren 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 kohlen sauren 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. $\text{NaO},\text{SO}_2 = 63$), 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 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*) ange-benen, 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 wei-terer Silberlösung nur noch eine schwache Trübung erhält. Löst man 2,768 Grm. reines Silber, oder 4,3575 Grm. reines salpetersaures Silber-oxyd zum Liter, so entspricht jeder Cubikcentimeter 1 Milligr. Schwefel-natrium.

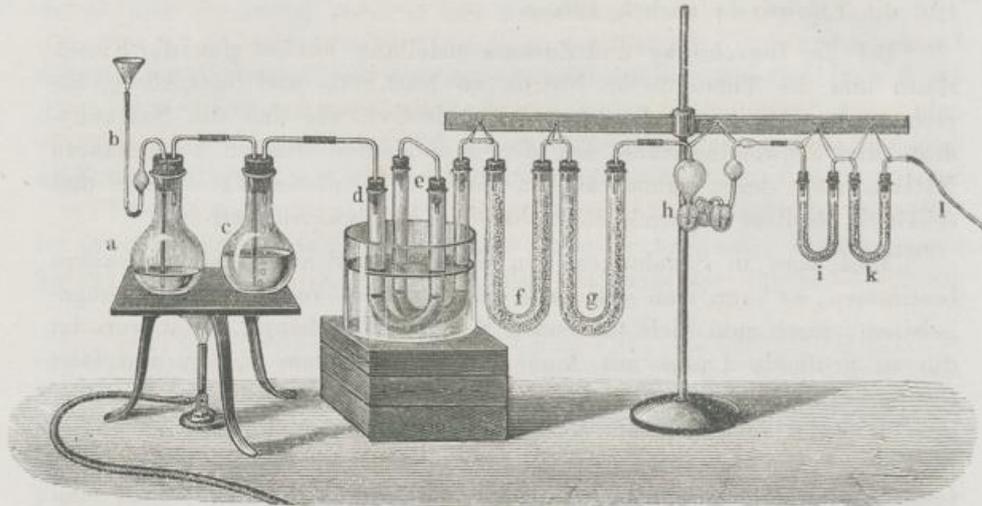
II. Will man auch den in Wasser unlöslichen Rück-stand untersuchen, so digerirt man 26,5 Grm. der fein zerriebenen rohen Soda mit Wasser in der in I. beschriebenen Art, in einer gewöhn-lichen, etwa 300 CC. fassenden Kochflasche. Nach mehrstündigem Digeriren giesst man die klare, kalt gewordene Lauge durch ein falti-ges Filter in einen 500 CC. fassenden Kolben ab und wäscht den Rückstand mit kleinen Mengen kalten Wassers aus. — Man lässt ihn da-bei 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 Fil-ter auf einer Glasplatte aus und spritzt dessen Inhalt durch den Trichter in die den Rest des Niederschlages enthaltende Kochflasche, welche als-dann als a in den in Fig. 169 (a. f. S.) dargestellten Apparat eingeschalt-et wird.

b ist ein in der Biegung durch etwas Quecksilber abgesperrtes Trich-terrohr, 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 β), 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*).

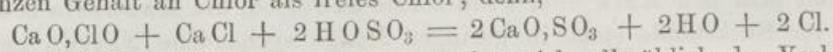
Bestandtheile	{	NaO, CO ₂	31,982
		NaO, HO	6,104
		NaO, SiO ₂	1,019
der		NaO, Al ₂ O ₃	1,080
Lauge:		NaS	0,133
		NaO, SO ₂	0,216
		NaCl	0,288
		40,822	
Bestand-	{	3 CaS, CaO	40,726
theile		CaO, CO ₂	10,234
		CaO	0,516
des		FeS	0,916
Rückstan-		SiO ₂	0,377
des:		Al ₂ O ₃	0,671
		NaO	0,641
	Kohle	3,528	
	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 unterchlorigsuren 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 unterchlorigsurem 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 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:

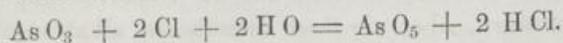
Man wägt 10 Grm. Chlorkalk, reibt ihn mit wenig Wasser fein ab, setzt nach und nach mehr Wasser zu, schlämmt in den 1 Liter fassenden Messkolben, reibt den Rückstand wieder mit Wasser ab, spült zuletzt den Inhalt der Reibschale sorgfältig in den Kolben, füllt ihn bis zur Marke, schüttelt die milchige 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:

$$0,40 : 0,10 = 100 : x$$

$$x = 25,$$

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 concentrirterer 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. 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 γ 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. β).

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.

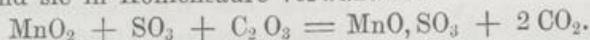
§. 230.

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.

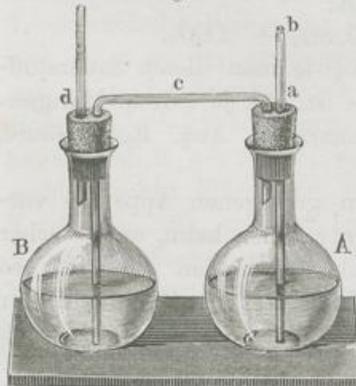
c. Wenn man diese Rechnung vermeiden will, so hat man nur nöthig, ein solches Gewicht Braunstein anzuwenden, welches, wenn es reines Manganhyperoxyd wäre, 100 Theile Kohlensäure liefern würde. Alsdann geben die gefundenen Theile Kohlensäure ohne Weiteres die Theile Hyperoxyd an, welche in 100 Theilen 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. α (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*).

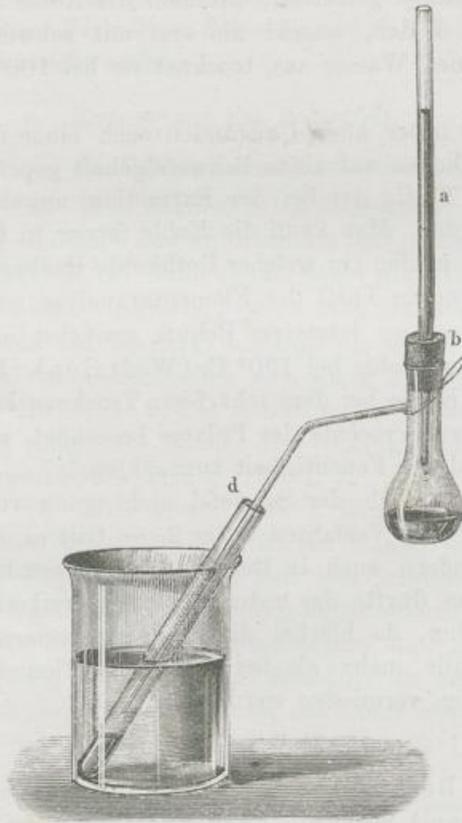
Man bedient sich bei dieser Methode einer 0,9 Cm. im Lichten weiten, 14 Cm. langen, im Drittel ihrer Länge zu einer 0,2 Cm. weiten

*) 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.

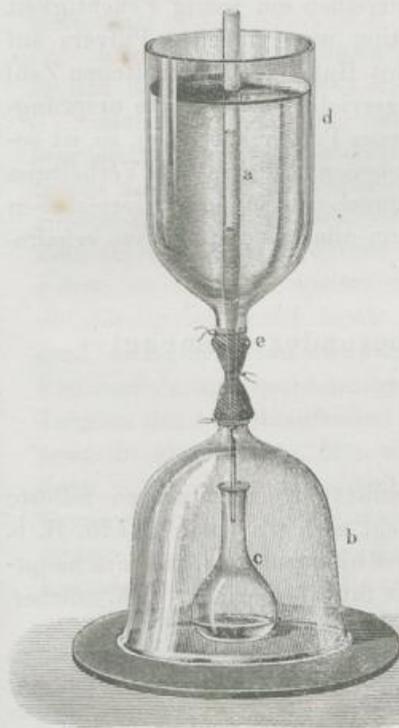
mehr
dem d
ausge
bei ge
Man e
die M
gefunde
U
tenen
selben
die M
theils.
bestim
mit C
dann
Quant
Schwe
I
stoff s
Zu* de
mittel

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.

sche
tersu
ten
baue

man
thode
nasse
Meth
Strom
felsäu
mit K
Enth
Salz
beson
oder
ten I
abge
ten v
chen

inden
Schw
Eisen
das I

häufi
selbe

schie
dass
finde
troch
Tita
der r

hält
und
schw
sche
aus

der

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 reducirt 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 kohlensaurem 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 kohlensaurem 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 vermittelst 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 kohlenurem 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 α und β :

α 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*);

β 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 α — dem Resultat von β und eventuell — den kleinen Mengen Titansäure und Kieselsäure, welche sich in α 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, Manganoxydul etc., so rathe ich die Methode 2. anzuwenden.

ab, so
einen
etwa
erkalt
Wass
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 chlorsaurem 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 schwefelsaurem 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 phosphorsaure 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

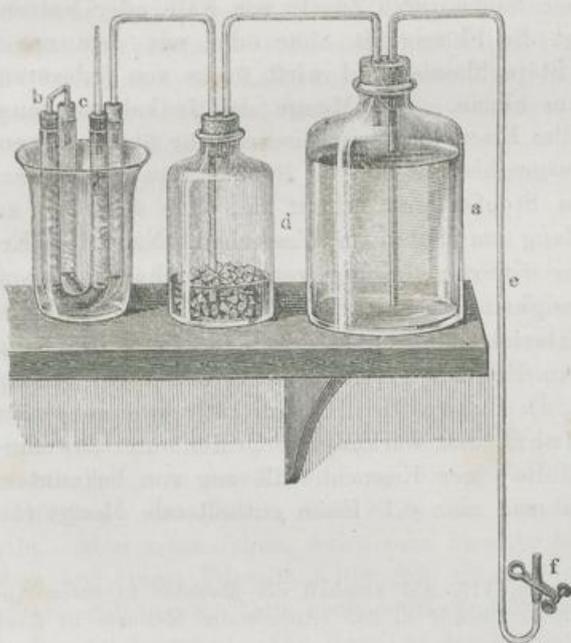
wieder in Verfall gekommen. Die so lange als bequemste und beste erachtete, welche auf der Anwendung des übermangansauren Kalis beruht, hat einen Stoss erlitten, seit Löwenthal und Lenssen*) nachgewiesen haben, dass man in salzsauren Lösungen nur dann richtige Resultate erhält, wenn bei der Feststellung 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 absorbiert, 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
arme
100
und
deck
nich
Erst
freie
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^{mm} 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. β .) 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 Kobaltidecyanalium, 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 δ 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
der
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 weinsäurem 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^{mm} 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.

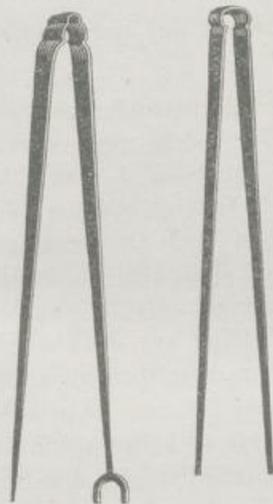
*) Vergl. das sehr empfehlenswerthe Werk: „Bodemann's Anleitung zur Probirkunst“, bearbeitet von Kerl, Clausthal 1856, S. 287.

***) 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 verwerfen, 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 grauschwänzliche 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.

mit
sä
Eis
den
pro
des
fest
Stro
das
erk
her
änd
die
Sob
Stu
Eis
rück
mar
mit
stof

eine
unt
Ung
nem
Kup
ist.
eng

F

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.



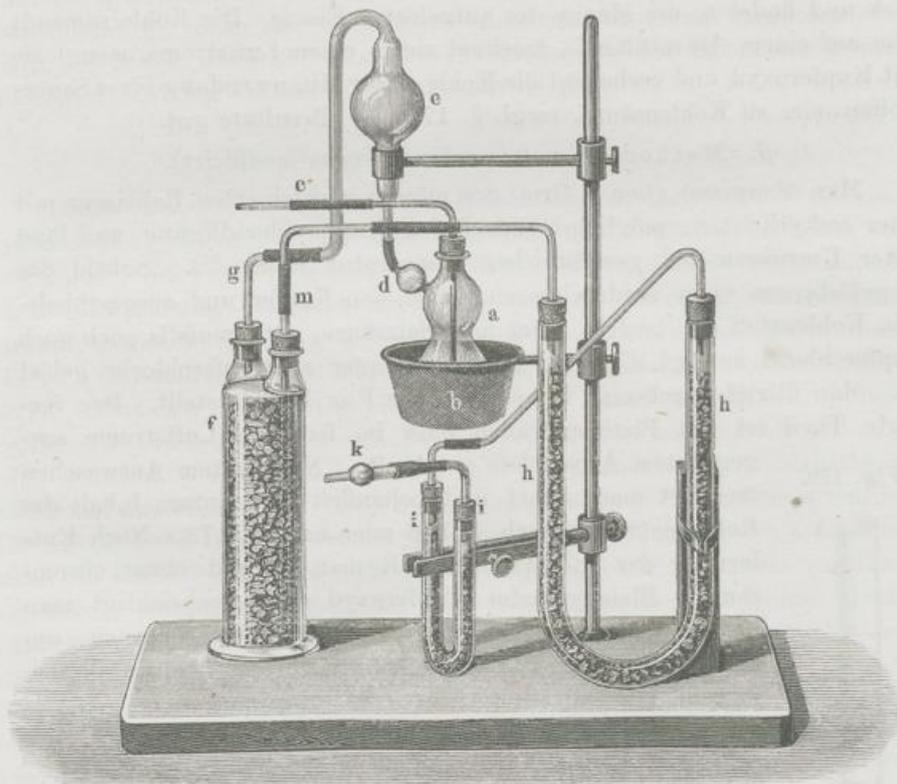
*) Die Vorsicht erfordert es, dass man den zu diesem Zwecke dienenden Asbest vor dem Gebrauche durch Glühen im feuchten Luftstrome von Fluor befreit; vgl. Kraut, Zeitschr. f. analyt. Chem. 3. 34.

***) 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 Gebrüdern 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^{*)} wenden zum Verbrennen ein Gemenge von chromsaurem Bleioxyd mit chloresurem Kali an, — Kudernatsch^{**}), 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^{***}), 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

^{*)} Annal. d. Chem. u. Pharm. 43. 242.

^{**}) Journ. f. prakt. Chem. 40. 499.

^{***}) 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

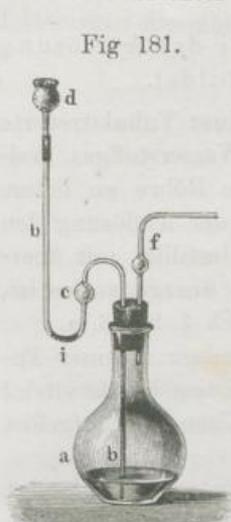


Fig. 181.

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.

α . 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.

β . 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 α .

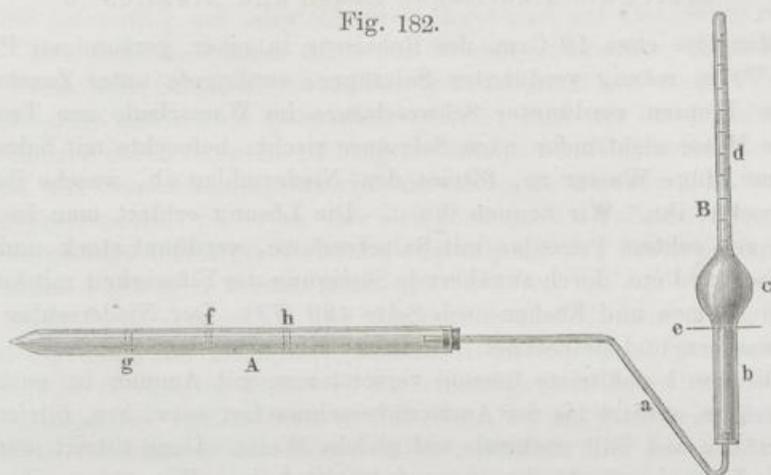
Ullgren gibt der letzteren Methode den Vorzug. Vernachlässigt man bei dem Verfahren α — wie dies früher geschah — das mit dem Wasserstoff fortgeführte Ammoniak, so verliert man etwa $\frac{1}{5}$ bis $\frac{1}{6}$ des Ganzen.

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 oxalsaurer und phosphorsaurer 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^{*)}. 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 Verfahrensweisen 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. Krocker, 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 Mehlarthen 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
Beste
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