

## Manganoxyd.

Der Gehalt darin ist nur sehr klein, jedoch durch die blaue Farbe der gewöhnlichen Pottasche angezeigt.

Man wäge eine grössere Menge Pottasche, etwa 10 Grm. ab, löse, filtrire nach einigen Stunden und wasche aus. Das getrocknete Filtrum wird im Platintiegel geglüht. Der Rückstand enthält das Mangan als Oxyd  $Mn_2O_3$ .

Man kocht den Rückstand mit starker Salzsäure in einem später (bei Braunstein) zu beschreibenden Apparate, leite das entwickelte Chlor in Jodkalium und bestimme das freie Jod mit  $\frac{2N}{10}$  unterschwefligsaurem Natron (I, S. 383).

## Schwefelkalium.

Einige Pottaschen enthalten Schwefelkalium, welches durch eine gelbliche oder röthliche Färbung verrathen wird.

Man löse die Pottasche in viel Wasser, filtrire in eine weite Kochflasche, übersättige mit Essigsäure und bestimme den Schwefelwasserstoff mit Zehentjodlösung (I, S. 301).

## Viertes Kapitel.

## S o d a.

Die Sodaanalyse hat von der Maassanalyse die grösste Hülfe erhalten, indem man fast alle zu stellenden Fragen durch diese Methode schnell und sicher lösen kann.

Einige Fragen interessiren in gleicher Art den Fabrikanten und Consumenten, andere mehr den Fabrikanten allein.

Die bedeutendste Frage ist immer der Gehalt an kohlensaurem Natron. Gewöhnlich kommt es nicht darauf an den Gehalt an Aetznatron zu bestimmen, da bei allen Anwendungen der Soda, zur Glas- und Seifenbereitung, zum Darstellen von Natronsalzen mit anderen Säuren, der Gehalt an Aetznatron in Wirkung ganz gleich dem kohlen-sauren Natron ist.

Die reine alkalimetrische Bestimmung geschieht in den Fabriken fast allgemein durch Normalschwefelsäure, die man auf eine titrirte Lösung von reinem kohlen-saurem Natron stellt. Das dazu verwendete kohlen-saure Natron stellt man sich am leichtesten aus einem doppelt kohlen-sauren Natron dar, welches selbst keine Reaction auf Chlor und Schwefelsäure giebt. Man erhitzt dieses Salz in einem Metallgefässe, von Platin, Silber oder Schmiedeeisen bis nahe zum Glühen und wägt sich so-gleich Mengen von 53 Grm. ab, die man zum ferneren Gebrauche in weithalsigen Gläsern (Opodeldokgläsern) aufbewahrt. Man kann so auf



viele Jahre hin die zu Grunde liegende Normalflüssigkeit stets in absolut gleicher Stärke erhalten. Die abgewogenen Mengen mögen später Wasser anziehen oder nicht, sie bleiben ihrem Werthe nach gleich dem Zustande der ersten Abwägung. Von diesen Gläsern je 53 Grm. reinen und wasserfreien kohlen-sauren Natrons bringt man den Inhalt von einem in eine Litreflasche, setzt destillirtes Wasser zu, löst und füllt bei 14° R. bis zur Marke an. Diese Flüssigkeit muss gut verstopft, am besten im Keller, bewahrt werden, damit sie nicht durch Verdunstung stärker werde.

Man stellt die Normal-schwefelsäure auf diese Natronlösung durch dieselbe Operation, durch welche man nachher die Analyse der rohen Soda bewirkt. Man pipettirt 10 oder 20 oder 50 CC. in eine Porcellanschale, erhitzt bis zum Kochen, setzt Lakmus hinzu und lässt nun Schwefelsäure hinzufließen, bis die violette Farbe, welche von freier Kohlensäure herrührt, der rein zwiebelrothen Platz macht. Die erste rohe Stellung der Schwefelsäure kann man mit 10 CC. ausführen, die schliessliche genaue Feststellung aber mit 50 CC. beendigen. Das Kochen hat den Zweck, die freie Kohlensäure auszutreiben und dadurch die Unsicherheit in der Beurtheilung der Lakmusfarbe zu beseitigen. So lange noch die kleinste Spur doppelt-kohlen-sauren Natrons in der Lösung ist, lässt sich die violette Flüssigkeit blau kochen, sobald aber die kleinste Menge der Mineralsäure überschiesst, verändert sich die Farbe durch Kochen nicht mehr. Es findet also beim Wegkochen der Kohlensäure der Farbenwechsel aus Blau in Zwiebelroth statt, in kalten Flüssigkeiten aus Blau durch Violett ins Zwiebelrothe, was weniger leicht erkennbar ist. Ein Zeichen der vollständigen Sättigung des kohlen-sauren Natrons liegt auch darin, dass man die Stelle des einfallenden Tropfens der Normal-säure nicht mehr durch eine lichtere Färbung zu erkennen vermag.

Die zu prüfende Soda wird zu 5,3 Grm. abgewogen, wo dann jeder Cubikcentimeter Normal-säure 1 Proc. reines kohlen-saures Natron anzeigt. Besitzt man gute, in fünf-tel Cubikcentimeter getheilte, Büretten, so wägt man auch 2,65 Grm. Soda ab, und jeder Cubikcentimeter Normal-säure ist dann gleich 2 Proc. kohlen-sauren Natrons.

Da in den Sodafabriken die täglichen Analysen von einem gewöhnlichen Arbeiter ausgeführt werden, so ist die im ersten Theile beschriebene Methode der Alkalimetrie, erst mit Säure etwas zu übersättigen, die Kohlensäure weg zu kochen und dann mit Aetzkali rückwärts den Ueberschuss der Säure zu bestimmen, weniger beliebt, obgleich sie genauere Resultate giebt. Es erlangen jedoch diese Arbeiter, die durch keine Speculationen abgezogen werden, durch Uebung eine solche Sicherheit im Erkennen, dass ihre Analysen im Ganzen genügend genau sind.

Handelt es sich darum, den Gehalt an ätzendem Alkali zu bestimmen, so bedient man sich der im ersten Theile S. 55 beschriebenen Methode.

Man löst die Soda in viel warmem destillirtem Wasser, fällt mit



einem Ueberschusse von Chlorbaryum und filtrirt. Das Filtrat alkalimetrisch mit Normalsäure gemessen giebt den Gehalt an Aetznatron, welches als Natronhydrat nach Nr. 8 der Tafeln berechnet wird. Der Niederschlag von kohlen saurem Baryt entspricht dem kohlen sauren Natron und kann auch mit Normalsalpetersäure bestimmt werden. Gewöhnlich aber bestimmt man den ganzen Alkaligehalt in einer Operation und dann das Aetznatron nach der eben beschriebenen Methode. Man zieht die Cubikcentimeter Normalsäure für das Aetznatron von den Cubikcentimetern der ganzen Alkalität ab, ehe man auf kohlen saures Natron berechnet.

In den Sodafabriken wird jetzt auch viele kaustische Soda dargestellt. Sie bietet dem Seifensieder den Vortheil, dass er durch eine blosse Lösung ohne Kalk sich eine Seifensiederlauge bereiten kann. Sie wird in gleicher Weise, wie eben beschrieben wurde, analysirt. Man zersetzt in warmer verdünnter Lösung mit Chlorbaryum, filtrirt, oder lässt warm absetzen, und titirt gebrochene Mengen der Flüssigkeit mit Normalschwefelsäure. Die klare Flüssigkeit giebt den Gehalt an ätzendem Natron. Man berechnet nach Nr. 8 der Tabellen.

Eine gleich grosse Menge kaustischer Soda ohne Chlorbaryumzusatz mit Normalschwefelsäure gemessen, giebt den ganzen Gehalt an reinem und kohlen saurem Natron. Zieht man die dem Natronhydrat entsprechenden Cubikcentimeter Normalsäure vom Ganzen ab, so bleibt die dem kohlen sauren Natron entsprechende Menge übrig. Da die Seifensieder den Preis ihrer Alkalien auf den Preis der Soda beziehen, so wird das Natronhydrat auch häufig nach Nr. 9 der Tabellen auf kohlen saures Natron berechnet. Da nun 40 Natronhydrat gleichwerthig mit 53 kohlen saurem Natron ist, so würde ein reines Hydrat oder 100 Hydrat gleich 132,5 kohlen saurem Natron sein und es könnte leicht vorkommen, dass eine kaustische Soda mehr wie 100 Proc. kohlen saures Natron vorstellte, was, so sonderbar es auch klingt, doch begreiflich ist. Gewöhnlich ist dafür gesorgt, dass der Seifensieder sich darüber kein Kopfbrechen zu machen hat, wie ein Körper mehr als 100 Proc. Substanz enthalten könne. Soll die kaustische Soda auf Natronhydrat berechnet werden, so hat man 4 Grm. abzuwägen; soll sie dagegen auf kohlen saures Natron berechnet werden, so müssen 5,3 Grm. abgewogen werden, wenn die Cubikcentimeter Normalsäure Procente vorstellen sollen.

Es sind nur noch zwei Beimischungen der Soda zu besprechen, deren Bestimmung mehr den Fabrikanten interessirt, damit er aus den veränderten Verfahrungsarten auf die Wirksamkeit seiner Methode schliessen könne. Diese Substanzen sind Schwefelnatrium und unterschwefligsaures Natron.

Die Gegenwart des Schwefelnatriums erkennt man an dem Geruch nach Schwefelwasserstoff bei Uebersättigung mit Schwefel- oder Salzsäure, auch durch Betupfen eines mit frischer Lösung von Nitroprussidnatrium getränkten Papiers. Dieses Salz giebt mit alkalischen Schwefel-



metallen eine nach der Concentration blaue, violette oder pfrsiehblüth-rothe Färbung. Zur Bestimmung des Schwefelnatriums bedient man sich auch dieses Körpers. Man stellt sich eine ammoniakalische Zinklösung (Zehent-Normal) dar, und lässt davon in die Sodalösung fließen, indem man ab und zu einen Tropfen der Lösung durch ein Filtrirpapier auf ein untergelegtes mit Nitroprussidnatrium getränktes zweites Papier durchdringen lässt. Sobald jede Färbung aufhört, ist das Schwefelnatrium gefällt.

Das Verfahren ist an einer andern Stelle begründet worden.

Ob zugleich unterschwefligsaures Natron vorhanden sei, erkennt man daran, dass eine mit Zinkvitriol gefällte Sodalösung im Filtrate nach Zusatz von Stärkelösung durch Jodlösung nicht sogleich blau gefärbt wird, sondern die Jodlösung eine Zeit lang ohne Veränderung aufnimmt. Durch die Zinkvitriollösung werden kohlenensaures Natron, Aetznatron und Schwefelnatrium vollkommen zu kohlensaurem Zinkoxyd, Zinkoxydhydrat und Schwefelzink gefällt, das unterschwefligsaure Natron wird nicht zersetzt oder das unterschwefligsaure Zinkoxyd wenigstens nicht gefällt. Die Bestimmung der unterschwefligen Säure geschieht nach demselben Princip mit Zehent-Jodlösung nach dem Bd. I, S. 383 beschriebenen Verfahren.

Es dürften sich auch Schwefelnatrium und unterschwefligsaures Natron beide durch Jodlösung bestimmen lassen. Wenn man die Sodalösung im verdünnten Zustande mit reiner Essigsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt, Stärkelösung zusetzt und nun mit Zehent-Jodlösung die blaue Reaction der Jodstärke hervorruft, so hat man zugleich Schwefelwasserstoff und unterschweflige Säure bestimmt. Fällt man nun eine zweite gleiche Portion Soda mit Zinkvitriol und filtrirt, so bestimmt man im Filtrat mit Jodlösung nur die unterschweflige Säure. Indem man die Zahl der Cubikcentimeter der letzten Messung von jener ersten abzieht, bleibt die Menge Jodlösung übrig, die auf Schwefelnatrium zu berechnen ist. Man vermeidet dadurch die Anwendung des Nitroprussidnatriums und eine Tüpfeloperation.

Alle Sodasorten enthalten etwas unzersetztes Kochsalz und Glaubersalz.

Den Chlorgehalt bestimmt man in einer kleinen Menge Soda durch Neutralisiren mit reiner Salpetersäure und Bestimmen des Chlors durch Zehent-Silberlösung und chromsaures Kali (Bd. II, S. 15). Wägt man 0,585 Grm. Soda ab, so sind die Cubikcentimeter der Zehent-Silberlösung Procente von Kochsalz.

Um der Neutralität der zu prüfenden Lösung sicher zu sein, kann man mit Zinkvitriol oder Bittersalz fällen, wo dann alle alkalischen Eigenschaften in den Niederschlag übergehen. Im Filtrat bestimmt man dann das Chlor.

Um bei allen diesen Filtrationen nicht auswaschen zu müssen, filtrirt man aus der 300 CC. Flasche nur 100 CC. ab, und nimmt dann die Zahl der gebrauchten Cubikcentimeter dreimal.

Die Schwefelsäure bestimmt man nach der I, S. 90 beschriebenen



Methode. Als Flüssigkeit kann man die normale Chlorbaryumlösung anwenden, indem man 122,09 Grm. krystallisirtes Chlorbaryum zu einem Litre löst, und davon der Sodalösung so lange zusetzt, bis die alkalische Reaction verschwunden ist, was man durch rothes Lakmuspapier prüft. Man lässt nun sogleich nach Zusatz von Lakmus die Normalsalpetersäure und dann das Normalkali in bekannter Weise unter Kochen hinzu, bis die blaue Farbe wieder hergestellt ist. Zieht man von der angewendeten Menge Normalchlorbaryumlösung die verwendete Menge Salpetersäure nach Abzug des Normalkali ab, so entspricht der Rest der Schwefelsäure. Will man sie auf wasserleere Schwefelsäure berechnen, so dient dazu Nr. 36 der Tafeln; will man sie als trockenes schwefelsaures Natron, als welches sie vorhanden ist, berechnen, so ist 1 CC. Normalchlorbaryumlösung = 0,071 Grm. trockenen schwefelsauren Natrons.

#### Fünftes Kapitel.

### Rohe Soda oder Schmelze.

Da die richtige Leitung des Schmelzprocesses im Sodaofen die wichtigste Arbeit des Sodafabrikanten ist, so hat er ein grosses Interesse, sich von der Güte des ersten Rohproductes zu überzeugen. Es müssen deshalb alle Schmelzen auf ihren Gehalt untersucht werden. Man pulverisirt die Schmelzen ganz fein und wägt davon eine entsprechende Menge ab, bringt sie in eine Litreflasche und füllt bis zur Marke mit kaltem destillirtem Wasser an. Die Flasche wird unter öfterem Umschütteln 8 bis 10 Stunden stehen und dann der Niederschlag absetzen gelassen. Aus der Litreflasche giesst man eine gemessene Menge der Lösung ab und titrirt ihren Alkaligehalt durch Normalschwefelsäure. Eine andere Menge der klaren Flüssigkeit giesst man in eine Messflasche ab, versetzt mit Essigsäure zu einem kleinen Ueberschusse, setzt Stärkelösung zu und bestimmt den Schwefelwasserstoffgehalt durch Zehent-Jodlösung. Man berechnet auf Einfach-Schwefelnatrium,  $\text{NaS} = 39$ , und es entspricht also 1 CC. Zehent-Jodlösung einem Gehalte von 0,0039 Grm. Schwefelnatrium. Gewöhnlich werden nur diese beiden Bestandtheile bestimmt. Das trockene kohlen-saure Natron beträgt in guten Schmelzen 33 bis 36 Proc. Da die unterschweflige Säure nur durch Oxydation von Schwefelnatrium entsteht, so ist bei dieser ersten Untersuchung davon wenig oder nichts vorhanden.

Wenn man 10,6 Grm. (nämlich zweimal 5,3 Grm.) Schmelzepulver abwägt, und aus der Litreflasche  $\frac{1}{2}$  Litre zur Bestimmung des kohlen-sauren Natrons abgiesst, so ist darin der Gehalt von 5,3 Grm. Schmelze